



Comportements mécaniques et tribologiques du Ti-6Al-4V traité par implantation d'ions carbone et oxygène multichargés. Développement des moyens associés

Christophe Pierret

► To cite this version:

Christophe Pierret. Comportements mécaniques et tribologiques du Ti-6Al-4V traité par implantation d'ions carbone et oxygène multichargés. Développement des moyens associés. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Caen, 2011. Français. NNT : . tel-00665845

HAL Id: tel-00665845

<https://theses.hal.science/tel-00665845>

Submitted on 2 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



U.F.R. des Sciences

Ecole Doctorale SIMEM

THESE

Présentée par

M. Christophe PIERRET

et soutenue

le 19 juillet 2011

En vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : Milieux denses, Matériaux et Composants

Arrêté du 07 Août 2006

**Comportements mécaniques et tribologiques du Ti-6Al-4V traité par
implantation d'ions carbone et oxygène multichargés.
Développement des moyens associés**



MEMBRES du JURY

M. Abdenacer Benyagoub,	Directeur de recherche	CNRS CIMAP Caen
M. Serge Bouffard,	Directeur de recherche CEA	CIMAP Caen (directeur de thèse)
M. Denis Busardo,	Docteur de l'Université de Caen	Quertech Ingénierie
M. Rolly Gaboriaud,	Professeur des Universités	PPRIME Poitiers (Président du jury/rapporteur)
M. Bruno Canut,	Maître de Conférences	Université Claude Bernard Lyon 1
Mme Brigitte Decamps,	Directeur de recherche CNRS	CSNSM Orsay (rapporteur)
M. Laurent Maunoury,	Ingénieur de recherche CNRS	GANIL Caen (membre invité)
Mme. Isabelle Monnet,	Ingénieur – Chercheur CEA	CIMAP Caen (membre invité)

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire CIMAP (CEA, CNRS, ENSICAEN, Université de Caen) ainsi qu'au sein de la société Quertech Ingénierie. Je tiens donc tout d'abord à remercier Serge BOUFFARD, directeur du CIMAP ainsi que Frédéric GUERNALEC, Président Directeur Général de Quertech Ingénierie pour m'avoir accueilli dans leur structure respective.

Je remercie également Brigitte DECAMPS et Rolly GABORIAUD d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit, ainsi que Bruno CANUT et Abdenacer BENYAGOURB d'avoir fait partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également pour les personnes qui m'ont encadré et su m'accorder du temps lors de cette thèse malgré leur emploi du temps très chargé : Serge BOUFFARD, Isabelle MONNET, Laurent MAUNOURY et Denis BUSARDO.

Mais cette thèse n'aurait pas été possible sans la collaboration de nombreuses personnes qui ont toute ma gratitude : Matthieu CAVELLIER et Valérie CHANE-PANE à la fois pour toutes les mesures de tribologie et de dureté ainsi que pour les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec eux et qui ont su faire progresser cette étude ; Delphine LEVAVASSEUR qui a eu le courage et la gentillesse de préparer tous les échantillons pour le MET malgré la grande épaisseur de ces échantillons ; Isabelle MONNET pour les analyses réalisées au MET mais aussi pour les discussions, son aide pour la rédaction de ce manuscrit et aussi pour les (très) nombreuses relectures et corrections de ce rapport ; Michael BOISSERIE non seulement pour toutes les mesures en spectrométrie Raman mais aussi pour sa (très) bonne humeur, ses analyses, réflexions, ah Michael ça va me manquer tous ces lundi après midi passés à tes côtés ; Dominique MULLER qui m'a réalisé les mesures RBS qui m'ont beaucoup apportées et éclairées sur de nombreuses zones d'ombres ; Clara GRYGIEL pour tout le temps qu'elle a passée à me faire des mesures en DRX, sa bonne humeur et ses explications ; Daniel HOECHE qui m'a permis à la fin de cette thèse d'avoir des mesures XPS qui ont su conforter et éclairer de nombreuses hypothèses ; Abdenacer BENYAGOURB qui a su avoir une oreille attentive et répondre à mes nombreuses interrogations, me donner de nombreux conseils et m'orienter pour cette étude ; Laurent MAUNOURY qui aura droit à son paragraphe un peu plus loin lors de ces remerciements.

Je tiens aussi à remercier tous mes collègues de Quertech Ingénierie, aussi bien les actuels : Alexandre ICHE, Fabien BARBOTTIN, Jean-Marc LECLERE, Grégoire BOUDET, Laurent SALLES et Hervé LE GUELLEC ; que les anciens : Mickaël MELOT, Séverin HUBERT, Hadrien FONTAINE, Lancelot DURAND, Cindy LACELARIE, Simon THIBAUT, Régis THOMAS, Guillaume LESCALIE, Pierre SALOU, Cyrielle ROBINE, Gilles GASQUET, Valérie CHANE-PANE et Matthieu CAVELLIER ainsi que les stagiaires : Gaël STEYER, Arnaud MAZENC, Samantha NOEL, Romain LEMONNIER, Sébastien DEBET, Gabriel JAMET, Benjamin MOYON, Kevin DA SILVA, Maxime MARIE, Alexandre BERTRAND, Ingrid BAUDY, Jeremy THILLIEZ et Augustin FREMOND.

Il me faut aussi remercier les personnes du CIMAP (par ordre alphabétique) : ADOUI Lamri, ALZAHER Ibrahim, BALANZAT Emmanuel, BAN D'ETAT Brigitte, BODUCH Philippe, BRASSY Chantal, CAPRON Michael, CASSIMI Amine, CHAUVAT Marie-Pierre, CHESNEL Jean-Yves, De BAEREMAKER Linda, DEBIEU Olivier, DOMARACKA Alicja, DOUADY Julie, DURANTEL Florent, GERVAIS Benoit, GIGLIO Eric, GRANDIN Jean-Pierre, Guillous Stéphane, GUINEMENT Patrick, HASLEY Delphine, HIJAZI Hussein, Huber Bernd, LAWICKI Arkadiusz, LEBIUS Henning, LELIEVRE Daniel, LEMARIE Franck, LEPRINCE Philippe, LEVESQUE Francis, MADI Toiammou, MAISONNY Rémi, MALOT Christiane, MARIE Philippe, MERY Alain, NGONO-RAVACHE Yvette, NOURY Fabien, POULLY Jean-Christophe, RAMEAUX Martine, RAMILLON Jean-Marc, RANGAMA Jimmy, ROPARS Frédéric, ROTHARD Hermann, ROUSSEAU Patrick, SALL Mamour, SKRZYPECK Luc, TOULEMONDE Marcel, VENTURA Aude et ZANUTTINI David.

Je remercie également le Groupe Production d'Ions du GANIL, Sophie RASTELLO, Emilie FAURE et ceux qui m'ont accueilli dans leur bureau : Philippe BODUCH, Alexis QUENTIN, David ZANUTTINI et enfin Luc SKRZYPECK qui m'a offert le café pendant presque deux ans.

Je souhaite aussi remercier ceux qui m'ont amené (volontairement ou non) à réaliser cette thèse, à commencer par les enseignants de l'ENSICAEN qui m'ont fait aimer la physique : Gilles BAN, Bernard TAMAIN, Jean-Luc LECOUEY et Marc LABALME ; puis les personnes qui m'ont fait découvrir et surtout aimer la physique des faisceaux d'ions : Said KANTAS, Laurent MAUNOURY, Olivier TUSKE, Gabriel GAUBERT et Jean-Yves PACQUET.

De même, je remercie mes parents, mes sœurs et frères, ma nièce Morgane et mon neveu Amine, mes amis que je n'ai pas encore cités : Grégoire ALMERAS, Faycal BENSLIMANE, Helene GUILLOTTE, Sophie EDELGA, Cyrille ELEON, Audrey JULLIEN, Nicolas NORMAND et tous ceux que j'ai oublié de nommer...

Je remercie Imke KUESTER pour toute la patience et la gentillesse qu'elle a su faire preuve alors que je passais parfois plus de temps qu'elle avec son mari.

Je tiens à faire trois dédicaces. La première est pour Alexis QUENTIN, un ami rare et précieux comme on n'en fait plus, j'ai beaucoup de chance de te compter parmi mes amis : merci d'être venu spécialement pour la thèse et pour toutes ces années d'amitiés.

La seconde est pour Laurent MAUNOURY. Tu es toi aussi quelqu'un de rare et de précieux, depuis cinq ans tu m'as soutenu aussi bien dans les moments de bonheur que dans les moments difficiles. Tu m'as transmis une partie de ton savoir ainsi que de ta passion pour la Physique et l'Ingénierie. C'est avec plaisir que je t'appelle et t'appellerais toujours « Chef ! ». J'espère qu'on aura l'occasion de retravailler ensemble dans l'avenir.

La dernière est pour ma bien aimée Valou. Merci pour tout le bonheur que tu me donnes, tu sais toujours être présente quand il le fallait. Sans toi, cette thèse aurait été beaucoup plus difficile. Je te dédicace cette thèse...

À ma bien aimée

Sommaire

Contexte industriel de l'étude	11
Etat de l'art.....	13
1. Généralités sur l'implantation ionique	14
1.1 Principe.....	14
1.2 Phénomènes d'interaction entre les ions incidents et le matériau cible.....	15
1.3 Effets de l'implantation ionique sur les matériaux	17
1.4 Avantages et limites.....	18
2. Conséquences de l'implantation d'ions carbone et oxygène sur les propriétés mécaniques et la microstructure du Ti-6Al-4V	19
2.1 Evolution de la microstructure après implantation d'ions carbone	19
2.2 Evolution des propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V après implantation d'ions carbone	30
2.3 Evolution de la microstructure après implantation d'ions oxygène.....	37
2.4 Evolution des propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V après implantation d'ions oxygène	40
3. Bilan de l'étude bibliographique et enjeux de la thèse	43
4. Références bibliographiques.....	45
Elaboration du dispositif permettant de réaliser des faisceaux d'ions carbone multichargés	49
Introduction	50
1. Production standard d'un faisceau d'ions carbone.....	50
1.1 Généralités	50
1.2 Spectromètres de masses	51
1.3 Conclusion	53
2. Etude de la production d'un faisceau d'ions carbone multichargés	53
2.1 Introduction	53
2.2 Présentation du micro-implanteur.....	54
2.3 Etude préliminaire du dispositif de séparation	55
2.4 Etude de la densité électronique du plasma de la source R.C.E.	56
2.5 Etude de la séparation de l'hydrogène du carbone à partir des équations de mouvement.....	58
2.6 Simulation des aimants du micro-spectromètre	61
2.7 Simulations des trajectoires des ions à travers le micro-spectromètre	63
3. Test du micro-spectromètre.....	67
3.1 Confrontation entre les simulations et les mesures magnétiques	67

3.2	Tests du micro-spectromètre	68
3.3	Mesure du profil du faisceau d'ions carbone multichargés	69
3.4	Détermination de la fluence et de l'état de charge moyen.	70
3.5	Conclusion	71
4.	Conclusion.....	71
5.	Références bibliographique	72
Matériau étudié et techniques expérimentales		75
1.	Description du matériau étudié et des conditions d'implantation	76
1.1	Présentation du Ti-6Al-4V.....	76
1.2	Fluences réalisées avec le nouveau procédé Hardion+	78
1.3	Préparation des échantillons.....	80
2.	Moyens de caractérisations	80
2.1	La spectrométrie des ions rétrodiffusés RBS	80
2.2	Spectrométrie Raman	83
2.3	Diffraction des rayons X en incidence rasante	85
2.4	Microscopie Electronique en Transmission	89
2.5	La spectroscopie de photoélectrons X	93
2.6	Nanoindentation	94
2.7	Tribologie.....	99
3.	Références bibliographiques.....	105
Implantation d'ions carbone et oxygène multi-chargés dans du Ti-6Al-4V « ou étude du système Ti-C-O »		109
Introduction		110
1.	Détermination de la profondeur d'implantation et des concentrations en oxygène et carbone par analyse RBS	110
2.	Modifications structurales induites lors de l'implantation	112
2.1	Analyse Raman.....	112
2.2	Analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante	116
2.3	Analyse par microscopie électronique en transmission.....	119
2.4	Analyse par spectroscopie de photoélectrons X	124
2.5	Conclusion de l'analyse cristallographique.....	125
3.	Propriétés mécaniques des échantillons	126
3.1	Dureté.....	126
3.2	Propriétés tribologiques	127
3.3	Observations / Conclusions	128
4.	Origine des mécanismes d'amélioration des propriétés mécaniques.....	129
4.1	Augmentation de la dureté	129

4.2	Propriétés tribologiques	129
5.	Conclusion	131
6.	Références bibliographiques	132
Implantation d'ions carbone multi-chargés dans du Ti-6Al-4V « ou étude du système Ti-C »		133
Introduction		134
1.	Détermination de la profondeur d'implantation et de la concentration atomique maximale	134
2.	Caractérisation des couches implantées	136
2.1	Spectrométrie RAMAN	136
2.2	Analyse par diffraction de rayons X en incidence rasante	139
2.3	Analyse par spectroscopie de photoélectrons X	142
2.4	Conclusion de l'analyse cristallographique	12544
3.	Propriétés mécaniques des échantillons	144
3.1	Rappel	144
3.2	Dureté	144
3.3	Propriétés tribologiques	146
3.4	Conclusion	152
4.	Origine des mécanismes d'amélioration des propriétés mécaniques	153
4.1	Augmentation de la dureté	153
4.2	Propriétés tribologiques	154
5.	Conclusion	158
6.	Références bibliographiques	159
Conclusion générale et perspectives		161
Annexe		163
1.	Implantation d'ions oxygène dans le Ti-6Al-4V	164
1.1	Amélioration du coefficient de friction	164
1.2	Augmentation de la résistance à l'usure	165
1.3	Conclusion	166
2.	Etude de la résistance à la corrosion	167
2.1	Dispositif utilisé pour les essais de corrosion électrochimique	167
2.2	Résultats obtenus	167
3.	Tableau bilan des résultats	169

Contexte industriel de l'étude

L'implantation ionique est utilisée depuis de nombreuses années dans l'industrie pour le dopage des semi-conducteurs [1]. Cependant, son utilisation dans le domaine du génie mécanique est relativement récente (1990) et concerne des secteurs dont les pièces possèdent une forte valeur ajoutée (prothèses orthopédiques, outils chirurgicaux...). Le développement de cette technologie a été limité par la complexité des installations nécessaire à sa mise en œuvre, les implanteurs étant basés sur l'utilisation de sources d'ions à filaments. Le filament a une durée de vie faible (24h), ce qui implique une maintenance très importante ainsi qu'une perte non négligeable en productivité. Ces premiers implanteurs ont permis, malgré tout, de démontrer tout le potentiel de l'implantation ionique pour l'industrie, notamment avec l'implantation d'azote.

La société Quertech Ingénierie développa, dès 2004, un nouveau type de traitement de surface par implantation ionique avec des ions multi-chargés, multi-énergies. En utilisant une nouvelle approche, Quertech Ingénierie a mis au point un nouveau type de micro-implanteur, créant une réelle rupture technologique. Celui-ci, de taille réduite, permet l'implantation simultanée d'ions multi-chargés multi-énergies, ce qui a pour effet d'accroître les effets de l'implantation dans les matériaux. De plus, ces micro-accélérateurs requièrent peu de maintenance et ont des performances supérieures (flux élevés, bonne brillance du faisceau...) à celles de ces prédécesseurs. Les nombreux brevets déposés montrent tout le savoir faire de Quertech Ingénierie et entre autre sa maîtrise de la nitruration [2].

Dans la société actuelle, où la consommation d'énergie est une problématique très sensible, on estime que les pertes d'énergies par frottement représentent entre 10 et 30 % de la production mondiale d'énergie. La diminution de ces pertes, en particulier par des traitements de surface, représente donc un objectif important. Une étude antérieure à cette thèse réalisée à Quertech Ingénierie (jointe en annexe) a montré que l'implantation d'ions oxygène multichargés pouvait très nettement le coefficient de friction du Ti-6Al-4V.

L'implantation d'ions carbone étant aussi connue pour améliorer les propriétés tribologiques, Quertech Ingénierie s'est tout naturellement intéressée à ces applications. De plus, comme l'oxygène est un élément de pollution souvent présent lors des implantations ioniques, il est primordial de s'assurer si sa présence a une influence sur l'amélioration des propriétés obtenues après implantation de carbone. Cette information est primordiale pour garantir l'amélioration des propriétés.

C'est dans ce contexte qu'il a été décidé de mener la présente étude portant sur les comportements mécaniques et tribologiques du Ti-6Al-4V traités par implantation d'ions carbone multichargés et par implantation simultanée d'ions carbone et oxygène multichargés. Une partie du travail a consisté à mettre au point le dispositif permettant la réalisation de ces faisceaux. Puis l'influence des implantations de carbone ou de carbone et oxygène sur la microstructure et les propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V ont été étudiés.

Ces travaux de recherche ont été menés grâce à une collaboration entre Quertech Ingénierie et le laboratoire CIMAP (CEA, CNRS, ENSICAEN et Université de Caen (UMR 6252)) dans le cadre d'une thèse CIFRE.

- [1] **F. Lallement**, Etude, Développement et caractérisation de procédés de dopage par plasma appliqués aux technologies électroniques avancées, thèse de doctorat, Université de Toulouse (2005)

- [2] **Frédéric Guernalec, Denis Busardo**, Dispositif de nitruration par implantation ionique d'une pièce en alliage d'aluminium et procédé mettant en œuvre un tel dispositif, brevet n° FR28796

Première partie

Etat de l'art

Chapitre I

Introduction

Ce premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique nécessaire à la compréhension des expérimentations menées lors de ce travail de thèse.

Dans une première partie le procédé d'implantation ionique sera décrit. Dans une seconde partie, les résultats des différentes études réalisées sur l'implantation d'ions carbone et oxygène dans le titane et plus particulièrement dans l'alliage Ti-6Al-4V seront présentés, aussi bien en ce qui concerne les modifications microstructurales engendrées par l'implantation de ces ions que les modifications des propriétés mécaniques du titane. L'effet sur la résistance à la corrosion sera également abordé.

1. Généralités sur l'implantation ionique

1.1 Principe

L'implantation ionique est une technique maîtrisée depuis les années 1950. Elle fut d'abord utilisée pour le dopage des semi-conducteurs afin de remplacer la diffusion thermique utilisée pour le dopage du silicium, puis dans les années 1970, des applications métallurgiques apparurent. L'un des premiers secteurs à s'intéresser à cette technique fut l'industrie nucléaire afin d'améliorer la résistance à la corrosion à haute température des alliages utilisés dans les centrales nucléaires. Ensuite l'implantation ionique a été utilisée pour augmenter les propriétés mécaniques (dureté, résistance à la fatigue) et tribologique (résistance à l'usure et coefficient de friction) en particulier pour l'industrie aéronautique [1]. Depuis environ 25 ans, le secteur biomédical utilise aussi cette technique pour améliorer les propriétés tribologiques des prothèses orthopédiques tout en assurant une bonne biocompatibilité [2]. On l'utilise aussi dans le domaine des polymères pour améliorer leurs propriétés mécanique et tribologiques ainsi que leurs propriétés électriques [3].

Ce procédé consiste, comme son nom l'indique, à implanter des ions dans un matériau cible. Cette implantation d'ions va conduire à des réarrangements structuraux et à la modification de la composition chimique qui vont engendrer des modifications des propriétés du matériau.

Les grandes étapes de l'implantation ionique sont :

- Génération des ions à partir d'un plasma ou d'une source d'ions.
- Extraction et accélération des ions : une différence de potentiel (de quelques kilovolts à plusieurs centaines de kilovolts) permet l'extraction des ions de la source et l'accélération des ions vers le matériau cible. La plupart des implanteurs possèdent des séparateurs de masses permettant la sélection de l'espèce à implanter.

Etat de l'art

- Implantation des ions : suivant leur énergie cinétique, les ions vont pénétrer dans le matériau cible. Ils vont perdre leur énergie progressivement puis s'arrêter dans la cible pour s'y implanter.

1.2 Phénomènes d'interaction entre les ions incidents et le matériau cible

Lorsqu'un ion incident pénètre dans un matériau cible, il perd de l'énergie suite à des collisions : des collisions élastiques (ions-atomes) et inélastiques (ion-électrons). Afin de quantifier cette perte d'énergie ainsi que la distance que parcourt l'ion incident, la notion de pouvoir d'arrêt total $-(dE/dx)$ a été défini. Le pouvoir d'arrêt total est égal à la somme du pouvoir d'arrêt électronique $-(dE/dx)_{elec}$ et du pouvoir d'arrêt nucléaire $-(dE/dx)_n$.

Les collisions inélastiques prédominent à haute énergie d'implantation alors que les collisions élastiques ont préférentiellement lieu à basse énergie (Figure I. 1).

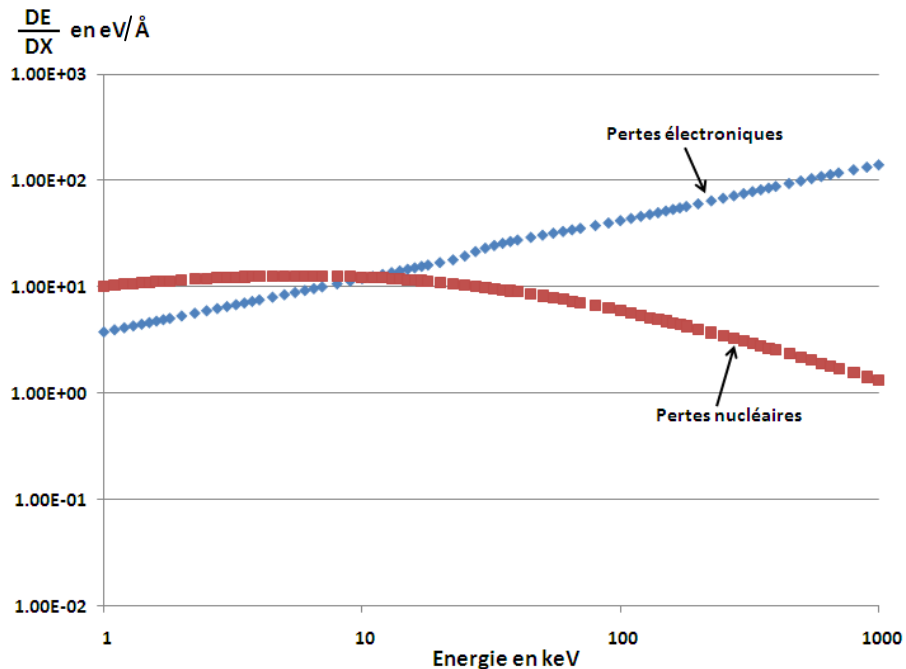


Figure I. 1 : variation des pertes d'énergies électroniques et nucléaires en fonction de l'énergie des ions azote implantés dans une cible de titane.

Lors du ralentissement électronique, l'ion perd son énergie par interaction inélastique avec les atomes ce qui provoque l'excitation voire l'ionisation des atomes du matériau cible. Lors de ces interactions, le projectile est ralenti comme par frottement, sa trajectoire est quasi rectiligne (diffusion aux petits angles) et l'énergie se dissipe sous forme de chaleur ou par des processus complexes de transfert d'énergie cinétique vers un atome cible. Dans un métal (sauf dans le cas de pouvoir d'arrêt très important, avec des ions lourds d'énergie de l'ordre du GeV) ce processus ne permet pas de créer des défauts car les excitations électroniques sont très rapidement délocalisées par les électrons de conduction.

Chapitre I

A basse énergie, les interactions nucléaires prédominent. Le projectile interagit avec les atomes par choc élastique, dans ce cas il y a transfert direct d'énergie cinétique, le ralentissement est important et le projectile est fortement dévié de sa trajectoire (figure 1.2). Pour déplacer durablement un atome de son site d'équilibre, il faut lui fournir une énergie supérieure à l'énergie seuil de déplacement (de 15 à 40 eV pour les métaux usuels). Un atome qui se déplace laisse derrière lui un site vacant, appelé lacune. L'atome déplacé peut alors se placer dans un site laissé vacant, mais si le réseau ne contient pas de défauts à l'endroit où il s'arrête il se placera dans un site du réseau normalement inoccupé, et formera ainsi un interstitiel. Si l'énergie cinétique de l'atome déplacé est supérieure à deux fois l'énergie seuil de déplacement, celui-ci pourra à son tour déplacer d'autres atomes et ainsi de suite. On parle alors de cascade de déplacements. Lorsque l'énergie transférée lors de la collision est inférieure à l'énergie seuil de déplacement, l'atome cible n'est pas éjecté de sa position d'équilibre. Il retransmet son énergie au réseau sous forme de phonons, en oscillant autour de sa position d'équilibre, l'énergie ainsi dissipée se retrouve sous forme d'énergie thermique.

Lors d'une implantation ionique, le phénomène de pulvérisation peut également jouer un rôle important : des atomes des premières couches atomiques du matériau cible sont éjectés vers le vide. Cette érosion de la surface peut induire un élargissement du profil d'implantation. La Figure 1. 2 illustre les différents phénomènes évoqués précédemment et présente le profil de concentration associé à l'implantation. Compte tenu des faibles énergies utilisées, aucune réaction nucléaire ne peut avoir lieu lors de l'implantation ionique.

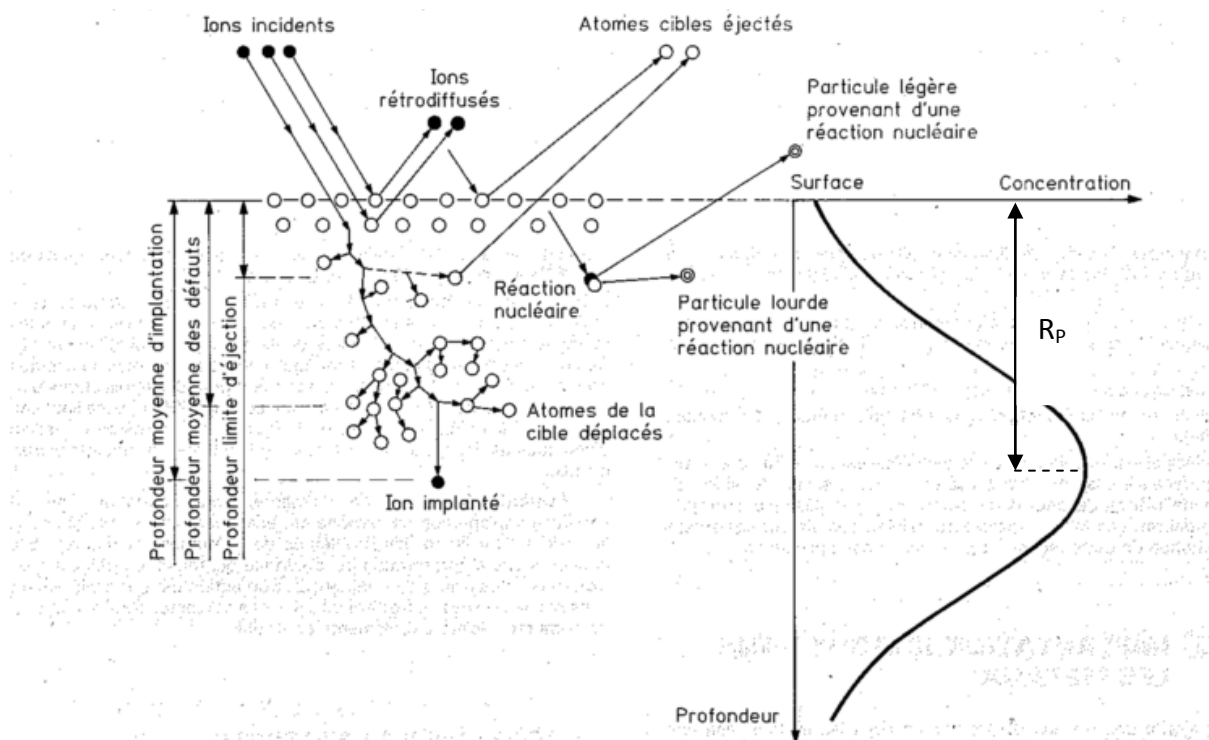


Figure I. 2 : Phénomènes d'interaction ion/matière lors d'une implantation [4]

Etat de l'art

Le logiciel S.R.I.M 2008 [5] est un programme de simulation Monte-carlo qui calcule le ralentissement et la trajectoire d'ions énergétiques dans la matière. Il permet de déterminer la distribution des dommages d'irradiation ainsi que la distribution en profondeur des ions implantés. A titre d'exemple, la Figure I. 3 montre le profil d'implantation des ions carbone de 100 keV dans du titane. Le profil est centré autour d'une profondeur R_p (projected Range). La dispersion autour de cette valeur est notée ΔR_p .

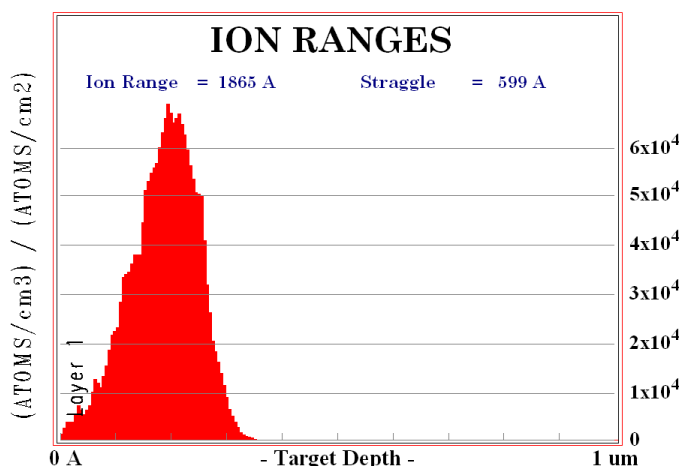


Figure I. 3 : Simulation SRIM 2008, distribution des ions carbone de 100 keV implantés dans du titane

1.3 Effets de l'implantation ionique sur les matériaux

L'irradiation d'un matériau peut entraîner un certain nombre de modifications structurales par différents mécanismes liés à la production de défauts ponctuels et étendus ainsi qu'une diffusion accélérée des espèces conduisant à la formation de boucles de dislocations, de cavités et à la ségrégation d'espèces minoritaires. Tous ces mécanismes sont responsables des modifications observées sous irradiation.

De plus, lors d'implantation ionique, le nombre d'ions implantés est suffisant pour induire la formation de précipités ou créer un désordre chimique. Il peut également se former des phases thermodynamiquement stables (par accélération de la diffusion) ainsi que des phases totalement nouvelles par des mécanismes de ségrégation de soluté. Les précipités initialement présents peuvent évidemment être modifiés par irradiation.

L'implantation ionique a beaucoup été utilisée pour simuler l'irradiation aux neutrons, afin d'étudier l'endommagement des matériaux de structures des centrales nucléaires, ou pour simuler l'irradiation subies dans l'espace pour des composants électroniques. Dans ce cas, on parle plutôt d'irradiation, les ions ayant en général une plus forte énergie (100 keV à quelques MeV), le but étant de créer des défauts et non d'introduire une espèce chimique sauf dans le cas d'expérience « dual-beam » où un gaz rare est implanté en parallèle de l'irradiation.

L'implantation ionique est en revanche la méthode reine dans l'industrie des semi-conducteurs pour introduire des dopants (implanteurs Varian : Varian Semiconductor Equipment Associates).

Chapitre I

Mais les modifications dues à l'implantation ionique sur les matériaux ont su être rapidement exploitées pour leur apport dans d'autres domaines. En effet, de nombreuses propriétés mécaniques et physiques des matériaux ont été améliorées après implantation ionique. On retrouve notamment [6-7]

- Le durcissement
- L'augmentation de la résistance à la corrosion
- Une amélioration des propriétés tribologiques de la pièce traitée

L'amélioration des propriétés tribologiques et le durcissement sont principalement liés à la formation de précipités (nitrure, carbure) ainsi qu'à l'effet des défauts créés par l'implantation ionique.

1.4 Avantages et limites

L'implantation ionique présente de nombreux avantages :

- Conservation des propriétés du matériau cible sous la zone implantée
- Conservation des dimensions géométriques
- Création de nouveaux composés à température ambiante (nitrure de titane, carbure de titane par exemple)
- Procédé athermique
- Tous les matériaux peuvent être traités (même les isolants en évacuant les charges ou en les neutralisant)
- Pas de problème d'adhérence car les précipités sont formés en profondeur dans le matériau

Cependant, l'implantation ionique possède aussi des limitations

- L'effet de pulvérisation peut être néfaste lors de l'implantation à de fortes fluences
- La pièce doit être placée directement sous le faisceau ce qui rend difficile le traitement de certaines pièces à géométrie complexe (alésages,...)
- Les faibles épaisseurs traitées peuvent limiter l'utilisation de l'implantation ionique.
- L'implantation ionique ne peut se faire que dans une enceinte où règne un vide primaire au minimum.

Etat de l'art

2. Conséquences de l'implantation d'ions carbone et oxygène sur les propriétés mécaniques et la microstructure du Ti-6Al-4V

Le matériau Ti-6Al-4V sera décrit dans le chapitre 3 : nous nous intéressons dans ce chapitre aux résultats existants sur les modifications induites par l'implantation d'ions carbone et oxygène dans le Ti-6Al-4V.

2.1 Evolution de la microstructure après implantation d'ions carbone

La microstructure obtenue dans la zone implantée dépend des espèces implantées, de la fluence, du profil d'implantation, du flux utilisé ainsi que de la température d'implantation.

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons donc à la composition élémentaire de la zone implantée (profils d'implantation) ainsi qu'aux précipités et phases formées à la surface pour différentes études disponibles dans la littérature.

2.1.1 Profils d'implantation

Il est indispensable, pour étudier correctement la microstructure du matériau implanté, de connaître le profil d'implantation résultant du traitement. Le profil d'implantation est généralement déterminé par simulation (Code S.R.I.M [5] pour notre cas) et est confirmé par une analyse chimique en profondeur. Les techniques d'analyse les plus couramment utilisées sont :

- le RBS (Rutherford BackScattering Spectroscopy)
- l'XPS (X-Ray photoelectron Spectroscopy)
- l'AES (Auger Electron Spectroscopy)
- le SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) [9].

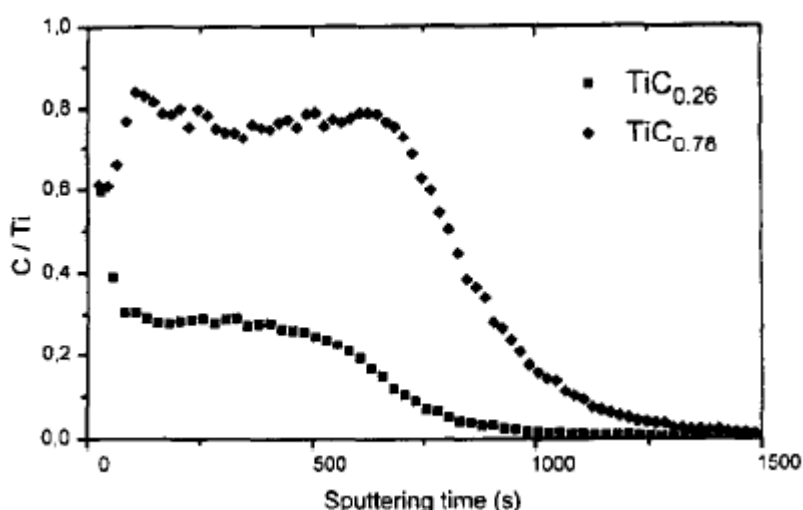


Figure I. 4: Exemple de mesures réalisées par SIMS après une implantation d'ions carbone à plusieurs énergies dans le titane [8]. Si on connaît le rendement de la pulvérisation, ou par mesure de la taille du cratère, on peut déduire de cette courbe le profil d'implantation en convertissant le temps de pulvérisation en profondeur (nm).

Chapitre I

Comme nous l'avons indiqué précédemment, pour un matériau donné, la profondeur d'implantation est directement fonction de l'énergie des ions et de leur nature chimique.

Le but visé lors des implantations ioniques est souvent de créer des précipités stœchiométriques. Pour cela, il est nécessaire d'implanter les ions jusqu'à la fluence nécessaire pour atteindre la concentration correspondant à la stœchiométrie visée en faisant varier l'énergie pour obtenir cette concentration sur toute une gamme de profondeur.

Les phénomènes de saturation chimique vont jouer un rôle important dans la distribution des atomes implantés comme le montre la Figure I. 5 sur un exemple d'implantation d'ions azote pour lequel le profil initial de forme gaussien prend petit à petit une forme rectangulaire. Miyagi et al. [10] ont étudié en détail ces phénomènes de saturation de l'azote dans différents métaux (Tableau I. 1) et ont déterminé par simulation et expérimentalement les fluences et profondeurs de saturation de l'azote dans différents métaux et pour différentes énergies. Ce phénomène de saturation est lié à la pulvérisation des premières couches atomiques ainsi qu'à une migration de l'élément implanté (ici l'azote) en sursaturation dans le substrat. La valeur de la concentration de saturation dépend de la stabilité relative des différentes phases : elle est, par exemple, égale à 50% dans le cas des nitrures d'aluminium (Al-N) (Figure I. 6). Ce phénomène de saturation est relié au diagramme de phase de l'alliage.

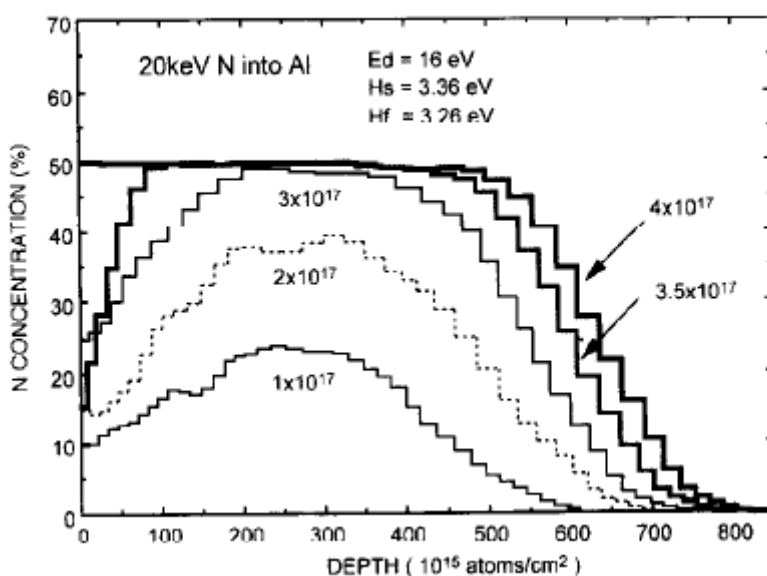


Figure I. 5 : Exemple d'évolution du profil d'implantation de l'azote à 20 keV dans l'aluminium [9]

Etat de l'art

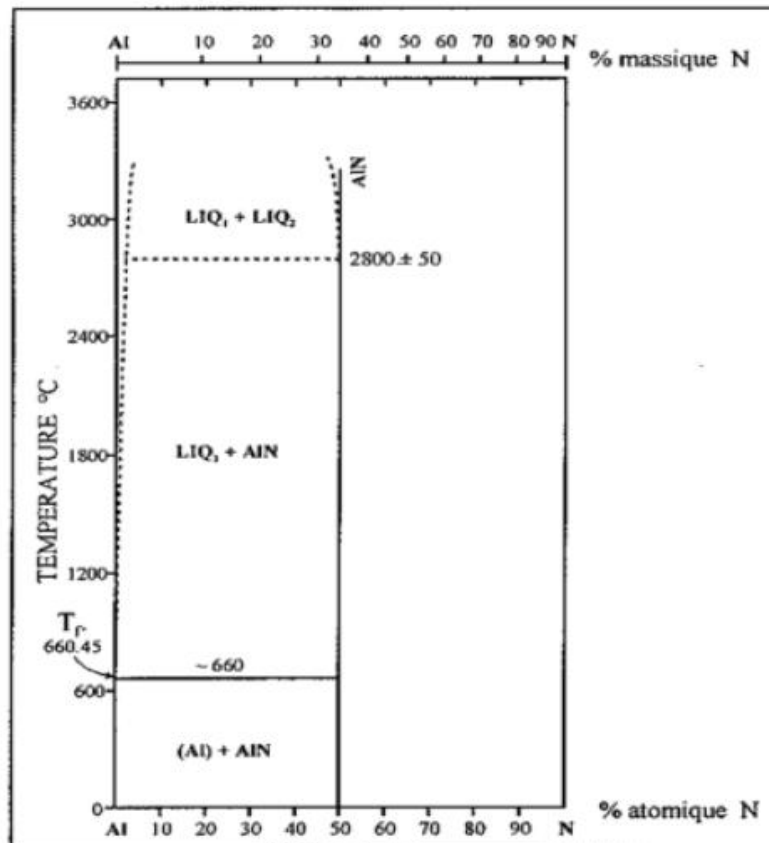


Figure I. 6 : Diagramme d'équilibre Al-N [10]

Saturated thickness for nitrogen implantation into metals

Energy (keV)	Saturated thickness (Å)					Saturation fluence (10 ¹⁷ ions/cm ²)				
	Al	Ti	Fe	Zr	Hf	Al	Ti	Fe	Zr	Hf
1	55	44	41	58	57	0.4	0.6	0.3	0.6	0.6
2	94	73	59	83	75	0.6	0.8	0.4	1.0	0.9
5	183	134	103	160	134	1.3	1.5	0.75	1.5	1.6
10	356	246	206	285	236	2.0	2.6	1.0	2.0	2.0
20	654	449	413	559	432	4.0	4.5	2.0	3.5	3.0
50	1470	1050	816	1080	730	8.0	8.5	3.2	6.0	5.5
100	2600	1910	1450	2020	1150	14.0	14.0	6.0	10.0	9.5
200	4760	3260	2740	2750		24.0	22.0	9.0	16.0	15.0

Tableau I. 1 : Epaisseur de la couche saturée et fluence de saturation en fonction de l'énergie d'implantation des ions azote pour différents métaux [9]

Ce tableau montre que plus l'énergie d'implantation s'accroît, plus la profondeur d'implantation augmente mais comme la zone saturée en azote augmente également, les fluences de saturations croissent énormément. Les fluences implantées varient dans un domaine de 10¹⁶ à 10¹⁹ ions par cm².

Cependant, lors de l'implantation de carbone dans le titane, on n'observe pas ce phénomène de saturation avec l'augmentation de la fluence. Wenzel & al [11] et Königer & al [12] ont étudié par RBS et ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) la concentration de carbone en fonction de la fluence et de l'énergie d'implantation (Figure I. 7 et I. 8). Leurs analyses montrent que la concentration en carbone est directement fonction de la fluence et qu'elle peut dépasser les 50% voire atteindre

Chapitre I

les 90% pour une fluence de $3.6 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 pour des ions de 100 keV dans du titane. De plus, ils ont démontré que pour des concentrations atomiques en carbone inférieures à 80% le profil d'implantation est gaussien (Figure I. 7) quelle que soit l'énergie des ions implantés. Au-delà de cette concentration, le profil n'est plus gaussien mais s'étale de plus en plus avec l'augmentation de la fluence (Figure I. 8). Cela s'explique par la faible diffusivité du carbone dans le titane et dans le carbure de titane par rapport à celle de l'azote. La diffusion thermique du carbone à -70°C (température d'implantation de cette étude) est négligeable. Le changement de forme du pic a alors été attribué au fait que la profondeur d'implantation des ions varie lorsque la composition varie et que le pic d'implantation se rapproche de la surface du fait de l'érosion due à la pulvérisation. Des recuits à 450°C ainsi que des irradiations à 450°C montrent qu'il n'y a pas de diffusion du carbone jusqu'à cette température.

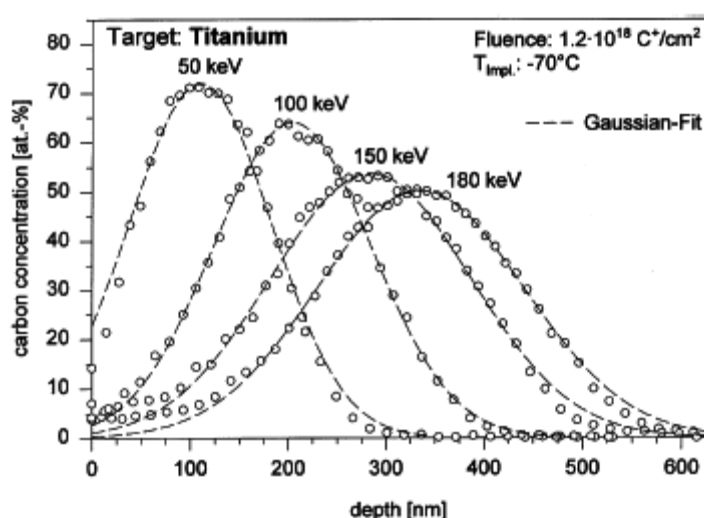


Figure I. 7 : Concentration atomique en carbone pour une fluence implantée de $1.2 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 dans du titane pur en fonction de l'énergie des ions carbone [11-12]

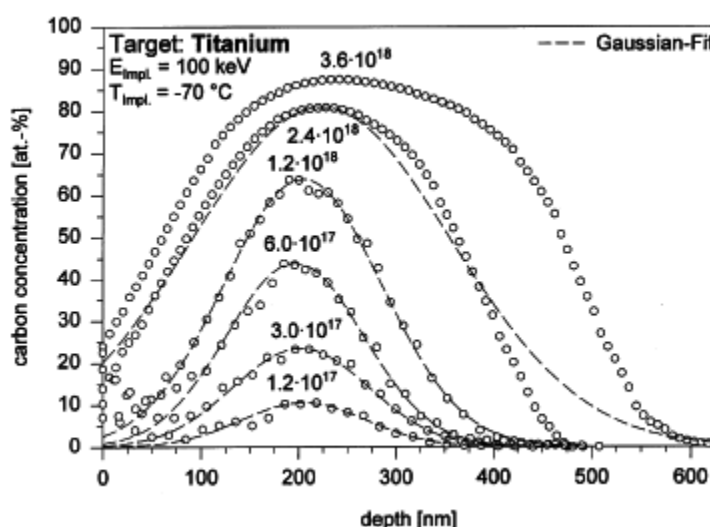


Figure I. 8 : Concentration atomique en carbone pour des ions à 100 keV en fonction de la fluence dans du titane pur à -70°C [11 -12]

Etat de l'art

L'obtention de forte concentration est aussi rapportée par Han & al [13] par des mesures en spectrométrie Auger (Figure I. 9). Les auteurs reportent même une concentration atomique pouvant atteindre des valeurs proches de 100 % en carbone dans le cas d'implantation à forte fluence.

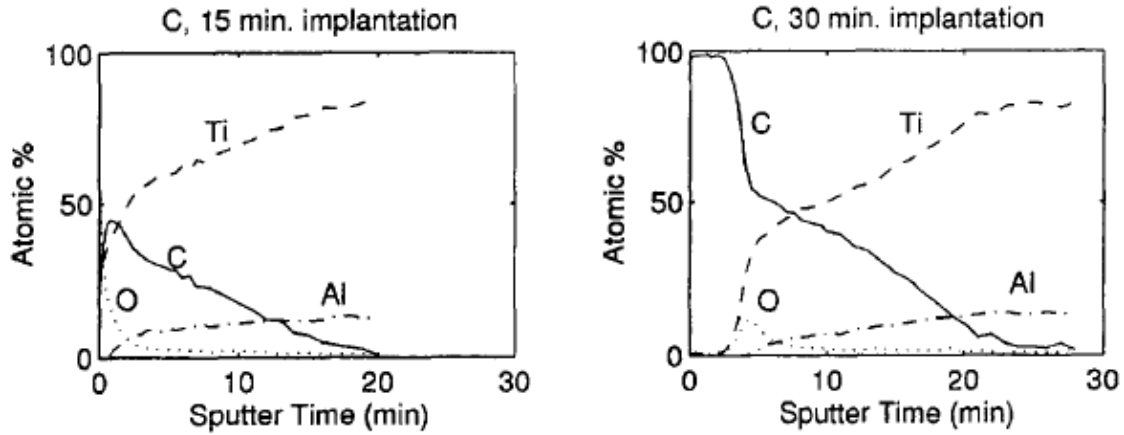


Figure I. 9 : Concentration atomique en surface du matériau implanté pour deux temps d'irradiation différents [13]

Viviente, Garcia, Alonso & al ont étudié par XPS les profils de concentration atomique du carbone dans différents métaux et en particulier dans le Ti-6Al-4V [14-16] pour des fluences allant de $1 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 à $8 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 à une énergie de 75 keV (Figure I. 10). Les concentrations mesurées sont en accord avec les précédents résultats : la concentration en carbone augmente avec la fluence et des concentrations atomiques très élevées, jusqu'à 99.7 % de carbone sont atteintes pour une fluence de $8 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 . De plus, l'épaisseur de la couche où le carbone est présent, est supérieure aux épaisseurs calculées avec des logiciels tels que S.R.I.M. 2008, ceci est attribué à la formation d'une couche de carbone qui changerait suffisamment la densité de la surface pour augmenter la profondeur d'implantation.

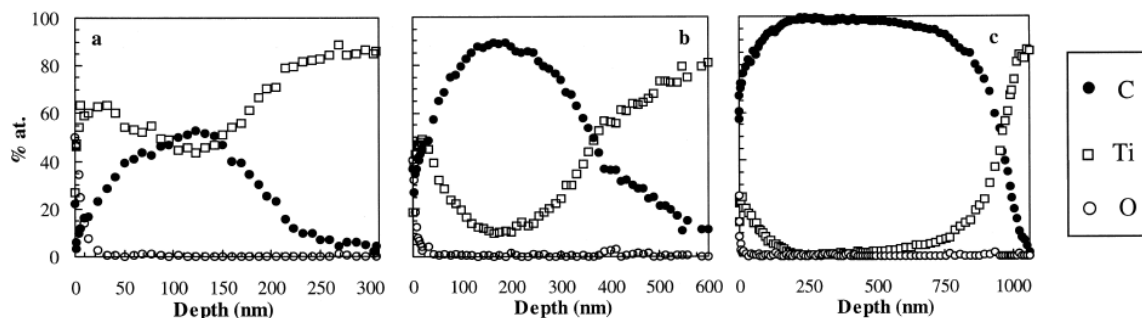


Figure I. 10 : Concentration atomique en surface du Ti-6Al-4V implanté avec des ions carbones à 75keV pour : a) une fluence de $1 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 , b) une fluence de $4 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 et c) une fluence de $8 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 [16]

Dans le Tableau I. 2 sont résumées les différentes concentrations atomiques en carbone obtenues par les différents auteurs cités plus haut en fonction de la fluence et de l'énergie d'implantation des ions carbones.

Chapitre I

Fluence	Energie	épaisseur de la couche	Concentration atomique maximale en carbone	Moyen d'analyses	Matériau	Références
1.10^{18} ions / cm^2	75 keV	170 nm	58 %	XPS	Ti-6Al-4V	[14- 16]
$4 \cdot 10^{18}$ ions / cm^2	75 keV	560 nm	88 %			
$8 \cdot 10^{18}$ ions / cm^2	75 keV	860 nm	entre 99.7 % et 95 %			
$1.2 \cdot 10^{17}$ ions / cm^2	100 keV	202 nm (Rp)	10 %	ERDA + RBS	Titane Pur	[11, 12]
$3 \cdot 10^{17}$ ions / cm^2	100 keV	202 nm (Rp)	22 %			
$6 \cdot 10^{17}$ ions / cm^2	100 keV	202 nm (Rp)	44 %			
$1.2 \cdot 10^{18}$ ions / cm^2	100 keV	220 nm (Rp)	65 %			
$1.8 \cdot 10^{18}$ ions / cm^2	100 keV	225 nm (Rp)	75 %			
$2.4 \cdot 10^{18}$ ions / cm^2	100 keV	235 nm (Rp)	80 %			
$3.6 \cdot 10^{18}$ ions / cm^2	100 keV	275 nm (Rp)	88 %			
$1.2 \cdot 10^{18}$ ions / cm^2	50 keV	120 nm (Rp)	72 %			
$1.2 \cdot 10^{18}$ ions / cm^2	100 keV	203 nm (Rp)	65 %			
$1.2 \cdot 10^{18}$ ions / cm^2	150 keV	290 nm (Rp)	55 %			
$1.2 \cdot 10^{18}$ ions / cm^2	180 keV	320 nm (Rp)	50 %			
$4 \cdot 10^{16}$ (20 keV) + $7 \cdot 10^{16}$ (50 keV) + $1 \cdot 10^{17}$ (100 keV) + $2 \cdot 10^{17}$ (180 keV) ions / cm^2		330 nm	20.8 %	RBS	Ti-6Al-4V	[9]
$8 \cdot 10^{16}$ (20 keV) + $1.4 \cdot 10^{17}$ (50 keV) + $2 \cdot 10^{17}$ (100 keV) + $4 \cdot 10^{17}$ (180 keV) ions / cm^2		360 nm	32 %			
$1.2 \cdot 10^{17}$ (20 keV) + $2.1 \cdot 10^{17}$ (50 keV) + $3 \cdot 10^{17}$ (100 keV) + $6 \cdot 10^{17}$ (180 keV) ions / cm^2		360 nm	43.8 %			

Tableau I. 2: Concentration atomique en carbone en fonction de la fluence et de l'énergie d'implantation

D'autres éléments que le carbone ont aussi été détectés. Ce sont des éléments de pollution lié à une contamination de la surface lors de l'implantation tels que l'hydrogène et l'oxygène [14, 17, 18, 19]. Ces éléments de pollution sont détectés principalement en extrême surface de l'échantillon comme le montre pour l'oxygène la Figure I. 10 ci-dessus.

Etat de l'art

Dans le cas d'implantation d'azote dans le titane, on peut former une couche continue de nitrure de titane en implantant avec une forte fluence d'azote, car lorsque la saturation est atteinte au pic d'implantation, la diffusion de l'azote élargie la zone de nitrure de titane [10]. Dans le cas du carbone, la diffusion est très limitée, cela peut conduire à des concentrations locales bien supérieures à la stœchiométrie du TiC.

Suite à ces études, il est alors important d'étudier les précipités et/ou les composés formés lorsque les concentrations atomiques en carbone dépassent les concentrations stœchiométriques pour former du carbure de titane. Différents auteurs ont entrepris des études dans cette direction et cela sera abordé dans le paragraphe suivant.

2.1.2 Le carbure de titane

Il est raisonnable de penser que lorsqu'on plante du carbone dans un alliage de titane, on forme du carbure de titane. Cette idée est confortée par le diagramme de phase du système Ti-C établi par Storms [20] (Figure I. 11) : en augmentant la proportion de carbone, on forme du carbure de titane dans la matrice de Ti. Au-delà de 35% de C (rapport C/Ti = 0.55), seul le TiC est présent, celui-ci pouvant être sous-stœchiométrique en carbone. Il faut cependant rappeler que ce diagramme a été établi à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas le cas des précipités qui peuvent être formés par implantation ionique.

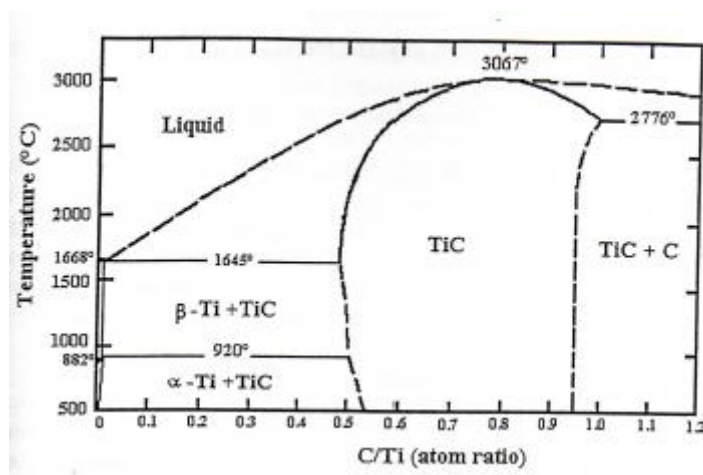


Figure I. 11 : Diagramme de phase du système Ti-C [17]

De nombreux auteurs tels que Guemaz & al [9], Soltani-Farshi & al [18], Wenzel & al [11] et Arvieu & al [21] confirment la présence de carbure de titane par des spectres de diffraction des rayons X (Figure I. 12). Le carbure de titane a aussi été observé par analyse au microscope électronique à transmission (MET) par Wenzel & al [11], Krupa & al [22] et Bolster & al [23]. Pour Wenzel & al, après implantation à - 70 °C, seule une petite partie de la zone implantée est composée de carbure de titane mais après un recuit à 450 °C pendant deux heures, la couche est entièrement composée de carbure de titane en accord avec le diagramme de phase, puisque la

Chapitre I

concentration atomique en carbone dépasse 35% [11]. D'après Krupa & al qui a travaillé sur l'alliage de titane OT-4-0, il y a d'abord formation de carbure de titane dans la matrice de titane puis à plus forte fluence (10^{17} ions par cm^2 à 100 keV) se forme une couche continue de nano-cristaux de carbure de titane [22], mais ces derniers précisent que la présence de vanadium et d'aluminium dans le Ti-6Al-4V pourraient gêner la formation de carbure de titane. Les analyses en diffraction (Figure I. 13) confirment la formation de carbure de titane. D'après Bolster & al, la couche de carbure de titane n'est présente que pour des fluences supérieures à $7 \cdot 10^{17}$ ions par cm^2 à 75 keV (soit pour une concentration atomique maximale en carbone de 50%), en dessous de cette fluence nous avons du carbure de titane dans la matrice de titane [23].

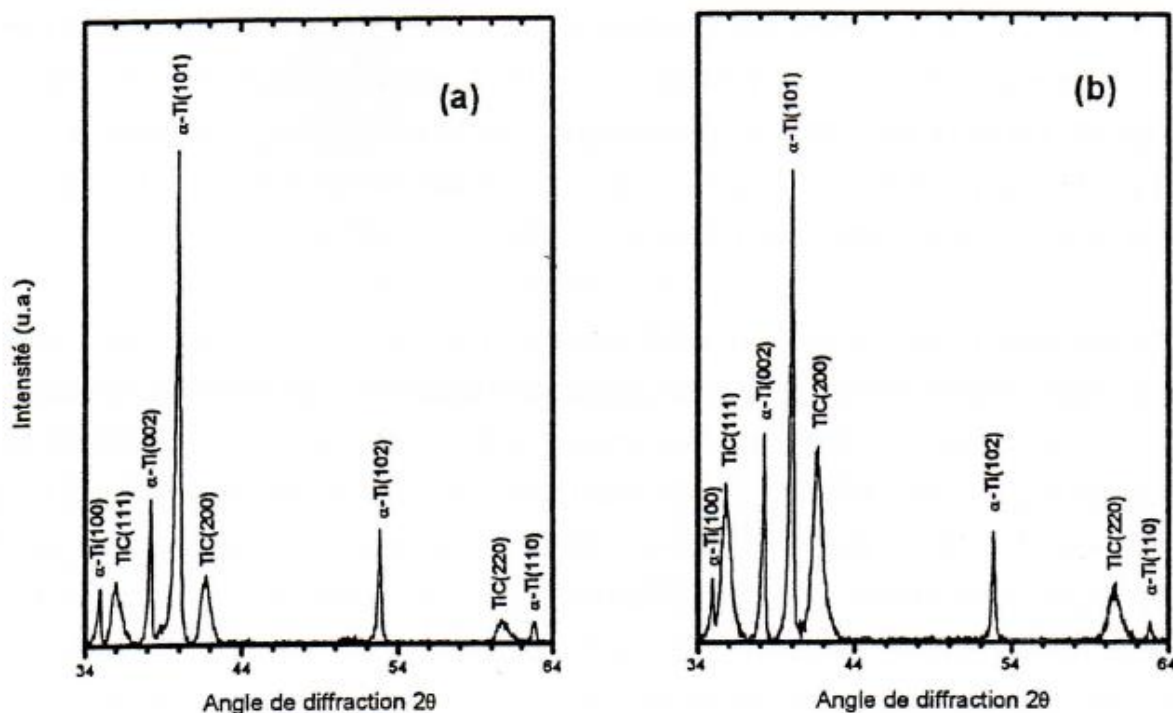


Figure I. 12 : Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante (1.5°) : pour une concentration atomique en carbone de : a) 20.8% b) 32% [18]

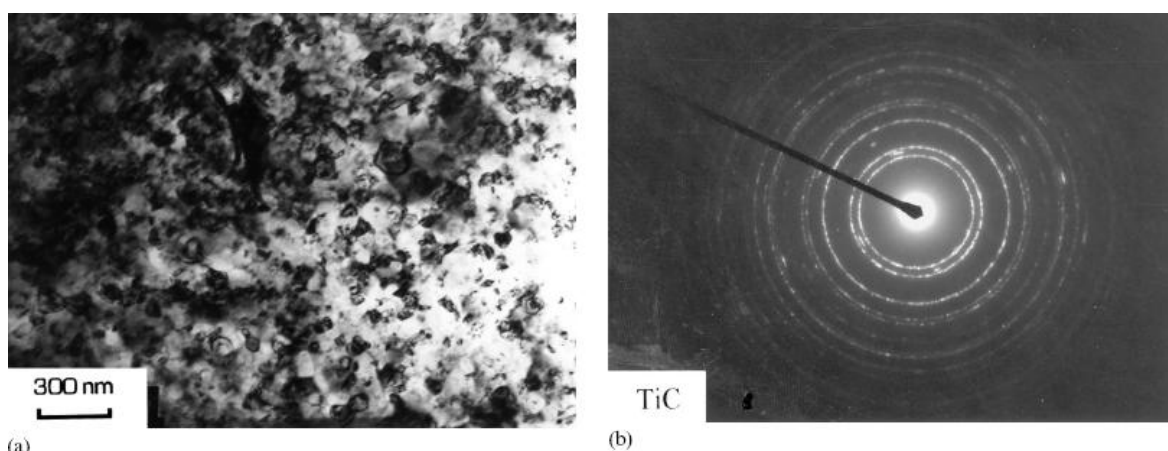


Figure I. 13 : Implantation de $1 \cdot 10^{17}$ ions / cm^2 à 100 keV dans l'alliage de titane OT-4-0 :
a) Observation au MET d'une couche continue de carbure de titane
b) Diffraction électronique sur des nano-cristaux de carbure de titane [33]

Etat de l'art

Enfin les analyses XPS confirment la présence de carbure de titane avec l'apparition du pic significatif du carbure de titane à 282 eV [9, 14] (Figure I. 14). On peut néanmoins remarquer la présence d'autres précipités créés avec l'apparition de nouveaux pics en particulier à 284 eV et 286 eV [14, 17].

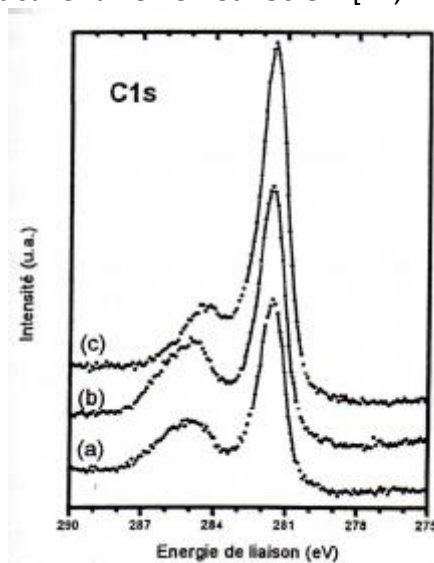


Figure I. 14 : Spectres XPS à une profondeur d'environ 150 nm avec une concentration atomique en carbone de : a) 20.8% b) 32% c) 43.8% [9]

2.1.3 Autres liaisons formées

On a vu précédemment que les analyses XPS montrent la présence de carbure de titane avec un pic présent à environ 282 eV. On remarque cependant la présence d'un pic autour de 284 eV. Shum & al [19], Krupa & al [22], Ma & al [24], Viviente, Garcia, Alonso & al [14, 16, 17, 25] attribuent ce pic aux liaisons carbone-carbone graphitiques. Guemaz & al [9] n'attribue pas ce pic à des liaisons carbone-carbone d'un précipité formé lors de l'implantation ionique mais à un précipité formé par contamination lors de la pulvérisation due à l'argon pendant l'analyse XPS. Ils appuient cette hypothèse sur l'argument que le graphite n'a pas été détecté dans le spectre en diffraction de rayons X (Figure I. 12).

Néanmoins, la présence de liaisons carbone-carbone graphitiques est confirmée par Shum & al à l'aide de mesures RAMAN avec l'apparition du pic caractéristique à la fréquence de 1550 cm^{-1} [19].

La présence de liaisons carbone-oxygène a également été mesurée à une énergie de 286 eV [14, 16, 17, 19] (Figure I. 15). Garcia & al [14] ont mis en évidence un pic significatif de carbure de titane enrichis en carbone pour une concentration atomique en carbone de 80 %.

Chapitre I

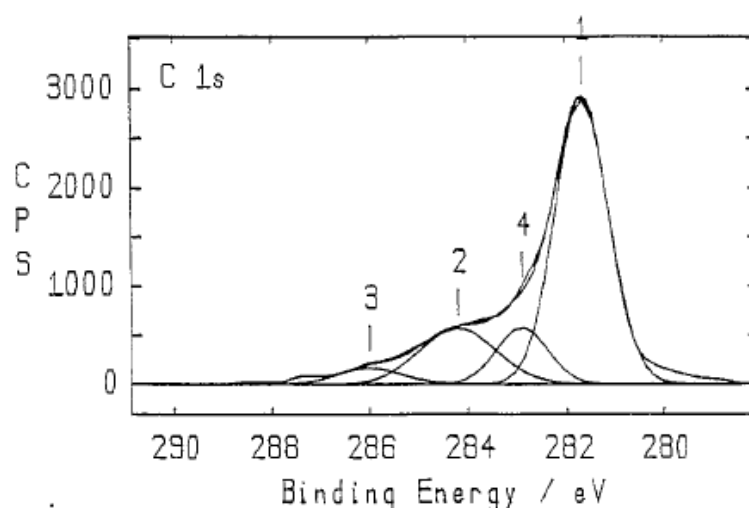


Figure I. 15 : Spectre XPS après déconvolution : liaisons chimiques détectées :
1) C-Ti ; 2) C-C ; 3) C-O ; 4) Carbure de titane enrichi en carbone [14]

Le pic correspondant aux liaisons carbone-oxygène est dû à une contamination lors de l'implantation. Après érosion par un faisceau d'argon, cette contamination disparaît et seuls restent les pics de carbure de titane et des liaisons carbone-carbone. Plusieurs auteurs ont fait des analyses XPS en fonction de la profondeur afin de comprendre les mécanismes de formation du carbure de titane et du graphite.

2.1.4 Analyses des couches formées en profondeur

Shum & al [19], ont analysés par XPS à quatre profondeurs différentes les liaisons chimiques formées après une implantation de carbone dans le Ti-6Al-4V à une fluence de $8 \cdot 10^{17}$ ions/cm². A 20 nm, le spectre est principalement composé de liaisons C-C avec la présence de quelques liaisons C-O et Ti-C. La contribution de Ti-C devient majoritaire à la profondeur de 40 nm. Les deux contributions existent à 60 nm mais à 80 nm la contribution de liaisons C-C augmente alors que la contribution en Ti-C diminue (Figure I. 16).

Etat de l'art

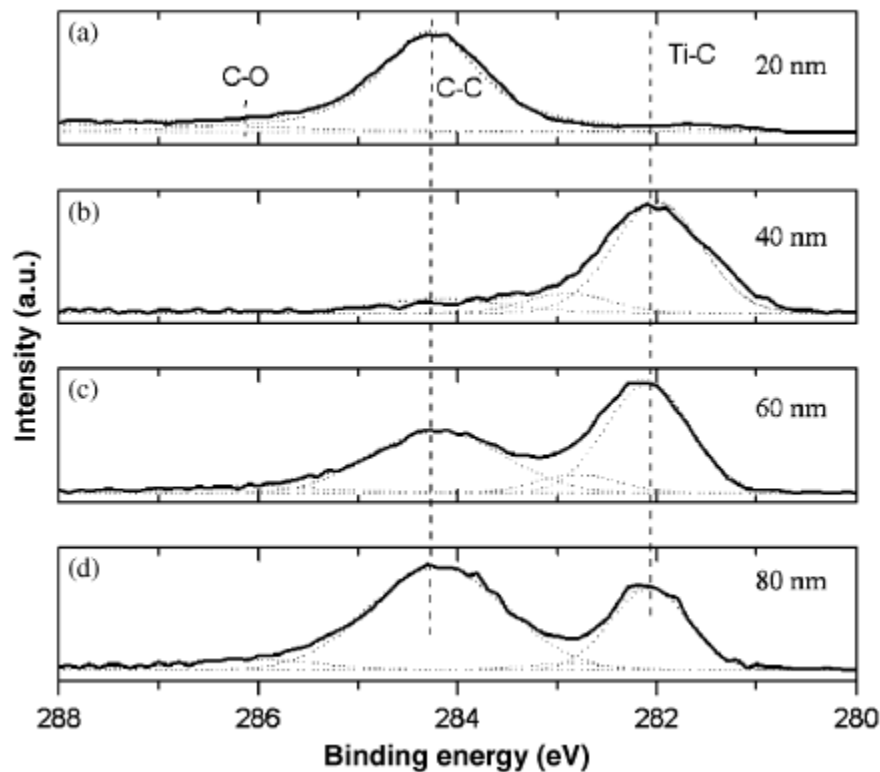


Figure I. 16 : Spectres XPS à différentes épaisseurs [19]

Viviente, Garcia & al [14, 16] ont réalisé une étude similaire mais plus poussée. Ils ont multiplié les mesures et ainsi obtenus un profil de distribution des liaisons allant jusqu'à 1000 nm et ce pour trois fluences différentes (Figure I. 17). Ces profils de liaisons chimiques sont à relier aux profils de concentration de la Figure I. 10. Les auteurs constatent que la contribution des liaisons C-C augmente avec l'augmentation de la fluence. Elle devient même la principale liaison chimique observable sur les premières centaines de nanomètre avec une concentration atteignant les 99.7 %. De plus, les auteurs constatent que la concentration atomique maximale ne dépasse pas 34 % pour le carbure de titane. Les auteurs définissent cette valeur comme la concentration atomique critique au-delà de laquelle les ions implantés ne vont plus former des carbures de titanes mais des liaisons C-C. Ce résultat a aussi été montré par Fujihana & al [26] après implantation de carbone à fortes fluences dans le titane.

Chapitre I

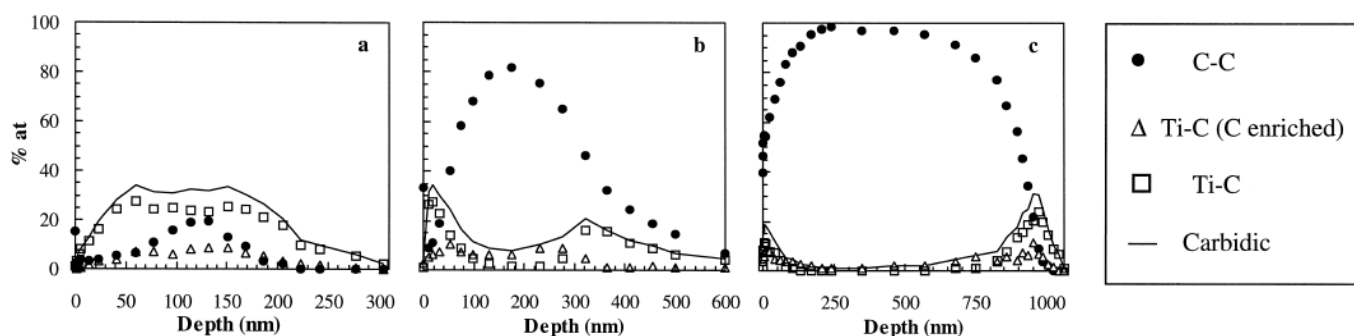


Figure I. 17 : Profils des liaisons chimiques des atomes de carbones formées en fonction de la profondeur dans le Ti-6Al-4V après une implantation d'ions carbones avec des fluences :
a) 1×10^{18} ions par cm², b) 4×10^{18} ions par cm², c) 8×10^{18} ions par cm²

2.1.5 Synthèse

Tous les auteurs confirment la formation de carbure de titane lors de l'implantation de carbone dans le titane, quelle que soit la fluence ou l'énergie d'implantation. La couche de sub-surface de l'échantillon est souvent contaminée à cause de la pollution de la surface lors de l'implantation (oxygène et dans quelques cas hydrogène). De plus la majeure partie des auteurs confirment qu'on peut, par implantation d'ions carbone à de fortes fluences, dépasser la concentration atomique stœchiométrique du carbure de titane. Des liaisons carbone-carbone se forment alors. Ces dernières peuvent atteindre des proportions très importantes comprises entre 95 et 99.7 % et cela conduit à avoir des couches de pur carbone en surface de l'échantillon. Quelques études poussées ont montrées l'existence d'une concentration critique de 33.4 % au-delà de laquelle les ions implantés ne vont plus former des carbures de titanes mais des liaisons C-C.

Compte tenu des informations dégagées lors de cette partie, il sera plus important dans notre étude de parler en concentrations atomiques plutôt qu'en nombres d'ions implantés par cm².

2.2 Evolution des propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V après implantation d'ions carbone

Comme cela a été évoqué précédemment, l'implantation de carbone dans le Ti-6Al-4V est utilisée dans le cas présent pour améliorer les propriétés de surface et donc augmenter la durée de vie du matériau. Les principales améliorations qui suivent l'implantation de carbone sont une augmentation de la dureté, une augmentation de la résistance au frottement et à l'usure, une résistance accrue à la corrosion et une amélioration de l'adhérence des dépôts sur le substrat.

2.2.1 Augmentation de la dureté

C'est le phénomène le plus significatif qui apparaît suite à l'implantation de carbone dans le titane (ainsi que dans la plupart des métaux). La dureté n'est pas révélatrice du comportement que peut avoir un métal face à une sollicitation

Etat de l'art

quelconque. En effet, celle-ci permet uniquement d'évaluer la résistance à la pénétration d'une pointe en diamant de géométrie donnée dans le matériau. Cependant, de nombreuses propriétés des matériaux (résistance mécanique, résistance au frottement,...) peuvent être corrélées plus ou moins directement à la dureté. De plus, les mesures de dureté séduisent par leur simplicité de réalisation et par leur caractère « local ». Elles sont donc l'outil le plus fréquemment utilisé comme indicateur de l'efficacité d'une implantation.

2.2.1.1 Causes du durcissement

Dans le cadre général de l'irradiation des métaux, le durcissement est attribué à la modification de la structure engendrant des obstacles aux mouvements des dislocations. Cela peut être dû à la formation de boucles de dislocations ou par une fine précipitation liée à l'irradiation (phase α' dans les aciers par exemple). A forte fluence, on peut avoir également précipitation de phases dures, jusqu'à formation éventuelle d'une couche continue de ces nouvelles phases. Dans ce cas le durcissement est causé par ces nouvelles phases.

L'augmentation de la dureté du titane après implantation de carbone est attribuée à la formation d'une couche continue de carbure de titane très dure [8, 14, 19, 22]. Les auteurs remarquent généralement une augmentation de dureté supérieure à 200 % pouvant même atteindre la valeur de 720 % [8].

2.2.1.2 Dureté mesurée

Le Tableau I. 3 présente les différents résultats obtenus en termes de dureté suite à des implantations de carbone dans différents alliages de titane. Dans le cas où plusieurs implantations ont été faites, seules les valeurs les plus significatives sont reportées.

Il est assez difficile de dégager une tendance sur l'augmentation de dureté moyenne à partir de ces résultats. En effet, la dureté obtenue après implantation varie en fonction des conditions d'implantation utilisées, en particulier en fonction de l'énergie d'implantation et de la fluence. Cependant, si on trace l'augmentation relative en dureté en fonction de la concentration (Figure I. 18) la dureté augmente linéairement avec la concentration atomique en carbone, toutes les données se trouvant sur une droite unique, mis à part les résultats obtenus par Guemmaz & al (implantation successives de carbone à différentes énergies). C'est le résultat que donnait Wenzel & al [11].

Chapitre I

Fluence (Ions / cm ²)	Energie	Alliage	Moyen	Dureté avant implantation	Dureté après implantation	Références
4 10 ¹⁷	75 keV	Ti-6Al-4V	Nanodureté	NC	X 2.2	[14]
1 10 ¹⁸					X 2.0	
4 10 ¹⁸					X 2.6	
1.2 10 ¹⁸	100 keV	Titane Pur	Nanodureté	2.5 GPa	8 GPa (X 3.2)	[11]
3.6 10 ¹⁸					10 GPa (X 4.0)	
Multiénergie		Ti-6Al-4V	Microdureté	NC	X 2.2	[17]
2 10 ¹⁷	100 keV	OT-4-O	Microdureté	NC	X 1.6	[22]
1 10 ¹⁷					X 1.5	
1 10 ¹⁶					X 1.2	
5 10 ¹⁵					X 1.1	
Multiénergie		Ti-6Al-4V	Nanodureté	5 GPa	36 GPa (X 7.2)	[9]
4 10 ¹⁷	100 keV	Ti-6Al-4V	NC	NC	X 2.3	[27]
4 10 ¹⁷	180 keV	Ti-6Al-4V	NC	NC	X 2.2	[27]

Tableau I. 3 : Dureté (ou augmentation de dureté) avant et après implantation ionique de carbone dans le Titane. NC = non communiqué

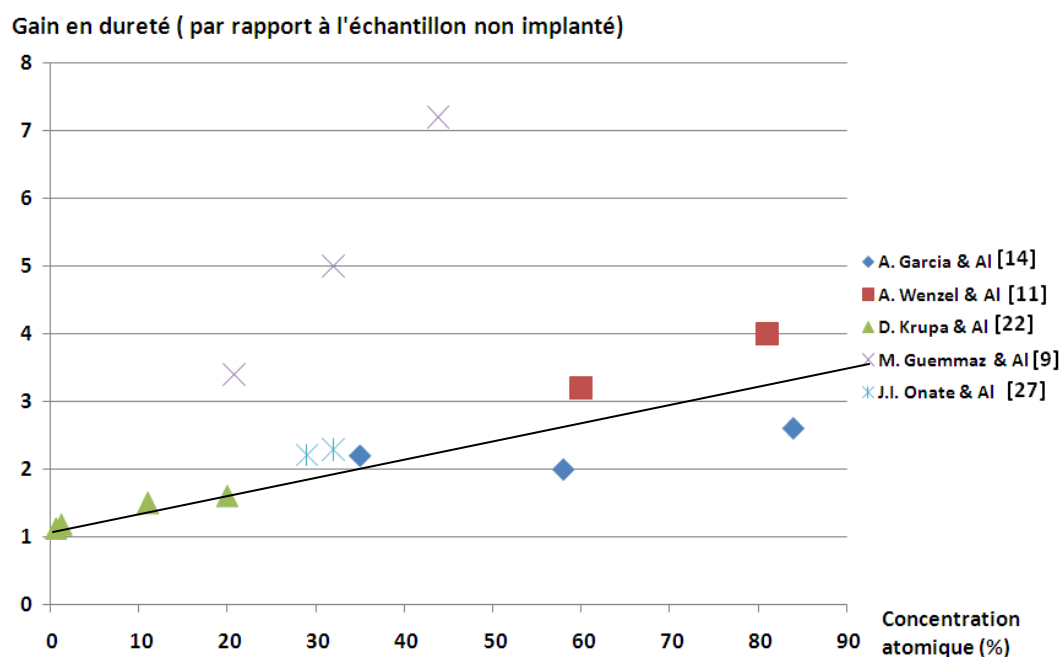


Figure I. 18 : Augmentation relative en dureté en fonction de la concentration atomique en carbone dans le titane

2.2.1.3 Profils de dureté

Les profils réalisés grâce aux essais de nanoindentation ont systématiquement la même forme : la dureté augmente rapidement sur les premières dizaines de nanomètres pour atteindre un maximum, puis diminue lentement jusqu'à atteindre la dureté initiale du matériau comme le montre la Figure I. 19. Toutes les mesures de

Etat de l'art

dureté par nanoindentation mettent en évidence un pic de dureté qui est localisé plus près de la surface que le pic de concentration en carbone, comme le montre la Figure I. 20 réalisé par Wenzel & al [11].

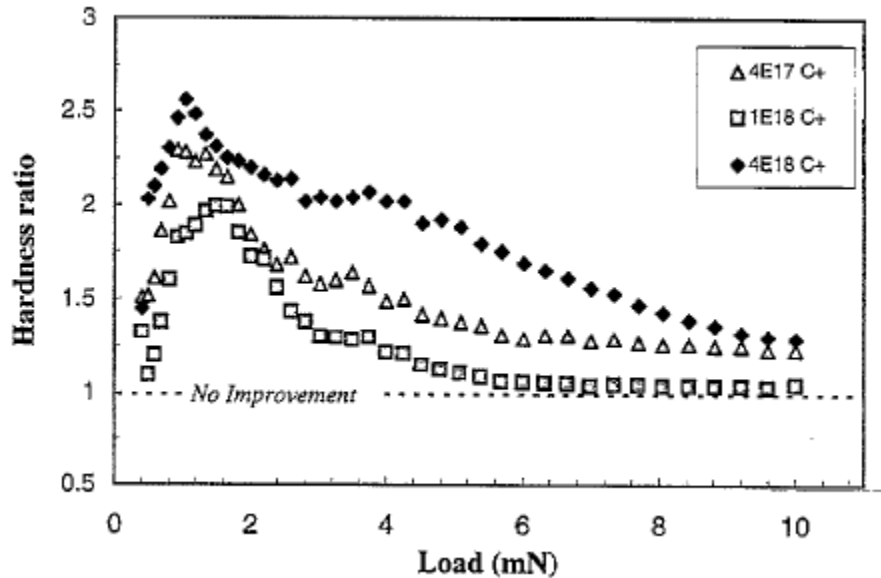


Figure I. 19 : Courbes donnant l'évolution relative de dureté en fonction de la charge lors d'essai de nanodureté pour des échantillons de Ti-6Al-4V implantés à différentes fluences [14], l'augmentation de la charge permet d'explorer en profondeur la couche implantée

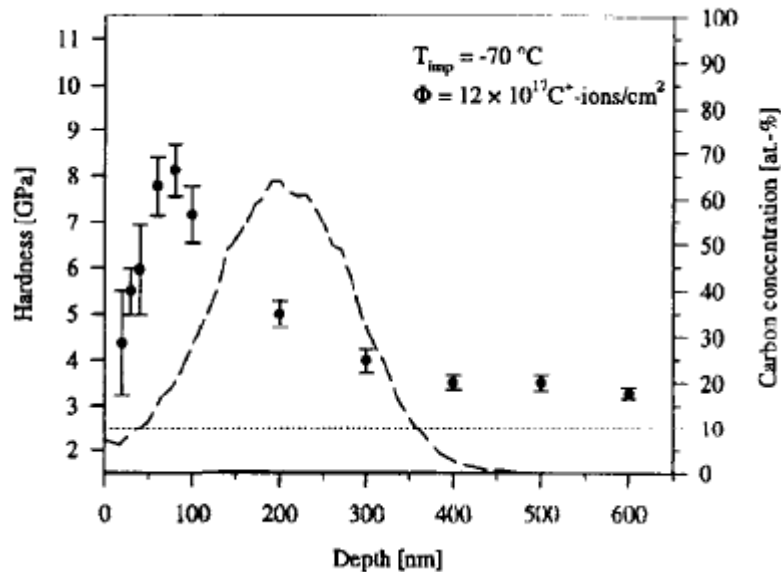


Figure I. 20 : Superposition des courbes de nanodureté en fonction de la profondeur d'un échantillon de Ti-6Al-4V implantés à 12×10^{17} ions/cm² et de la concentration en carbone en fonction de la profondeur [11]

Ce phénomène s'explique aisément par le fait que la mesure correspond à la réponse combinée du couple zone implantée - zone non implantée. En effet, la zone plastifiée lors de l'essai de dureté s'étend au-delà de la profondeur d'indentation.

Dans le cas de film déposé sur substrat, on considère qu'au-delà de 10% de l'épaisseur du dépôt, la mesure de nanodureté ne correspond plus à la dureté réelle

Chapitre I

du dépôt. Dans le cas de l'implantation ionique, il est plus délicat de déterminer un tel seuil étant donné que contrairement au dépôt, il existe un gradient réel de dureté en surface du matériau.

On retombe, à une autre échelle, dans le problème des mesures de microdureté qui fournissent des informations « diluées » par le substrat. Idéalement, pour déterminer le profil réel de dureté, il faudrait réaliser des mesures de dureté par nanoindentation sur une section transverse d'un échantillon implanté, en s'éloignant à chaque indentation de la surface. Ce type de mesure est rendu très délicat techniquement à réaliser par la faible épaisseur implantée.

2.2.2 Amélioration des propriétés tribologiques

Les traitements de surfaces sont réalisés dans la plupart des cas dans le but d'obtenir une protection des pièces contre l'usure. Depuis plusieurs années l'implantation ionique a été exploitée dans ce but [28-30]. Usure et friction sont étroitement liées : un faible coefficient de friction retarde l'usure. L'implantation de carbone dans le Ti-6Al-4V a pour effet de diminuer le coefficient de friction et ainsi d'augmenter la résistance à l'usure [23].

2.2.2.1 Origines de l'amélioration des propriétés tribologiques

Chez les auteurs ayant étudié le phénomène, l'origine de l'amélioration du coefficient de friction est assez discutée : la raison la plus souvent évoquée est la formation de précipités durs renforçant la surface qui permet cette amélioration [17, 25, 27].

Sansom & al [25] expliquent que l'augmentation des propriétés tribologiques doit être associée à l'effet lubrifiant de la couche graphitique présente en surface de l'échantillon.

Onate & al [27] ont trouvé un résultat similaire lors de l'implantation de carbone à forte fluence dans l'acier : l'implantation de carbone permet de réduire fortement l'usure et le coefficient de frottement de l'échantillon et cela n'est pas corrélé à la formation de précipité seul mais à la couche de graphite et de carbure formée en surface qui sert de lubrifiant.

2.2.2.2 Résultats obtenus

Comme c'est le cas pour les mesures de dureté, les résultats des mesures de frottement dépendent des conditions d'implantation et des conditions de mesures. On observe généralement une augmentation de la résistance à l'usure avec la fluence [23, 27]. Lempert & al ont étudié la réduction du coefficient de frottement statique de différents matériaux dont le Ti-6Al-4V après différents traitements de surface dont l'implantation d'ions carbone à 45 keV à plusieurs fluences [31]. L'implantation de carbone dans le Ti-6Al-4V réduit le coefficient de frottement statique jusqu'à 50% ce qui est comparable aux meilleurs résultats obtenus à l'aide de dépôts.

Etat de l'art

Pivin a réalisé une étude en fonction de la charge appliquée lors du test tribologique [32]. Il a trouvé que la cinétique de l'usure est fortement dépendante de la pression exercée lors du test : plus la charge est élevée plus la surface est usée rapidement. La Figure I. 21 est un exemple de micrographie MEB (Microscope électronique à balayage) que l'on peut obtenir après des tests tribologiques [1] sur un échantillon de Ti-6Al-4V après implantation d'azote.

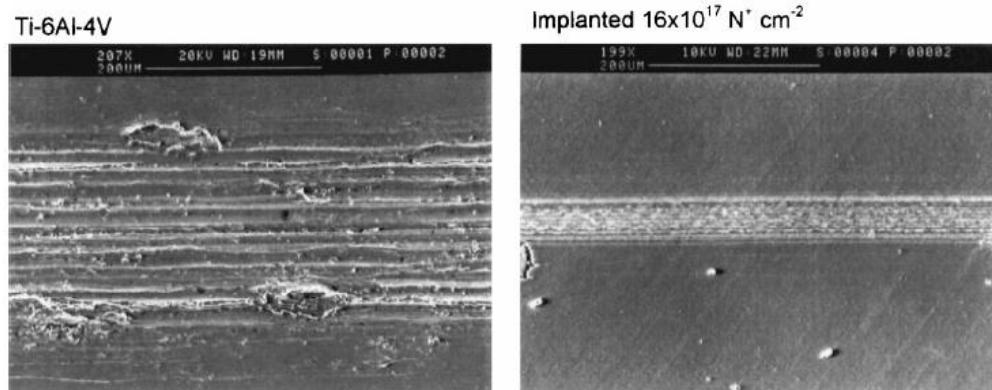


Figure I. 21 : Images MEB de traces d'usures sur du Ti-6Al-4V non implanté et implanté avec des ions azote d'après [1]

Alonso & al ont quant à eux étudié les effets tribologiques en milieu lubrifié de l'implantation d'ions légers dans le Ti-6Al-4V [17]. Ils arrivent à une diminution du coefficient de frottement supérieur à 50% sur plus de 140 000 cycles (Figure I. 22) après implantation.

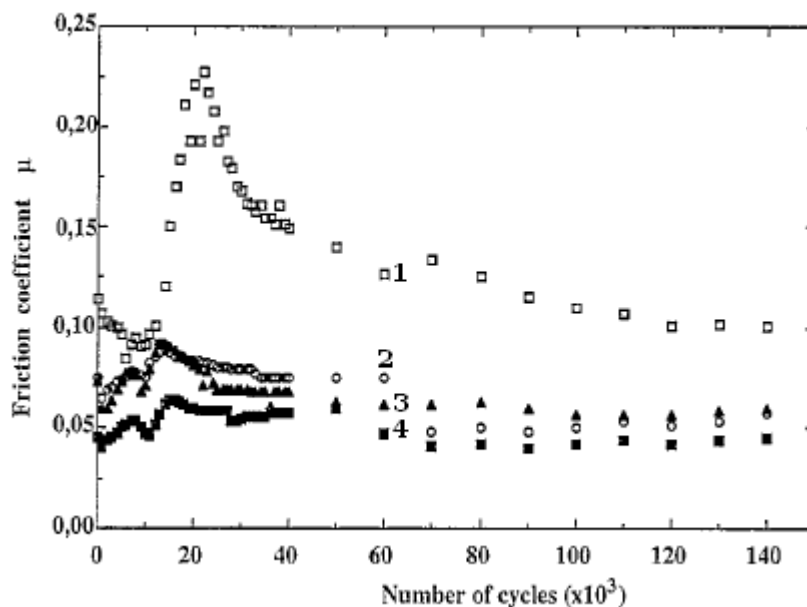


Figure I. 22 : Coefficient de friction en fonction du nombre de cycle en milieu lubrifié : 1 échantillon non traité, 2 implanté au carbone, 3 implanté à l'oxygène, 4 implanté à l'azote

Chapitre I

2.2.3 Augmentation de la résistance à la corrosion

Au même titre que la résistance à l'usure, une augmentation de la résistance à la corrosion est attendue des traitements de surface. Krupa & al [22] [33] ont réalisé une étude sur l'évolution de la résistance à la corrosion en fonction de la fluence de carbone implantée sur l'alliage de titane OT-4-O et sur le changement de la microstructure des échantillons après le test de corrosion.

Ils démontrent que la résistance à la corrosion est fonction de la fluence : pour des faibles fluences ($5 \cdot 10^{15}$ et $1 \cdot 10^{16}$ ions par cm^2 à 100 keV) il n'y a pas de modification. Une augmentation significative de la résistance à la corrosion est observée à partir de $1 \cdot 10^{17}$ ions par cm^2 [Figure I. 23].

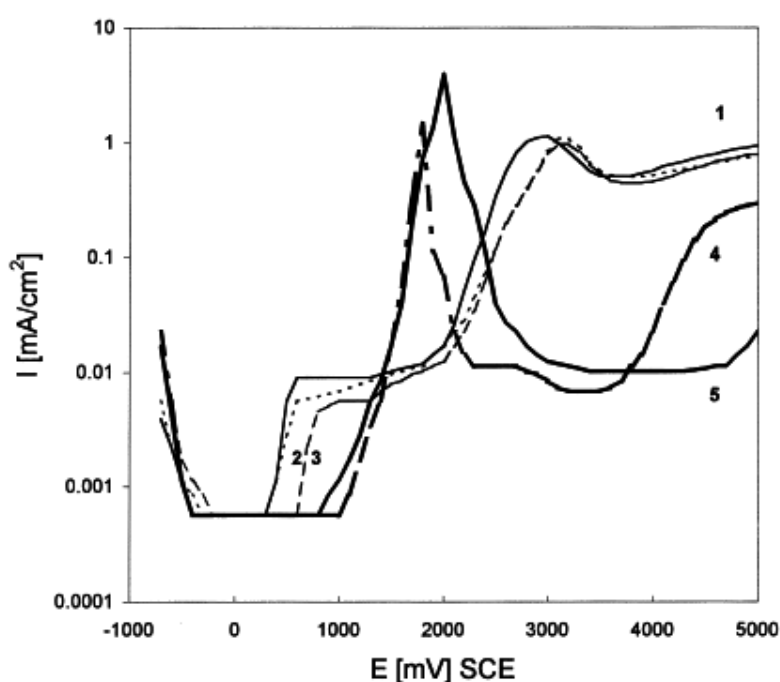


Figure I. 23 : Courbes de polarisation anodique mesurées pour l'alliage OT-4-O dans une solution de 0.9% de NaCl pour différentes fluence d'ions carbones à 100 keV :

- 1) non implanté, 2) $5 \cdot 10^{15}$ ions par cm^2 , 3) $1 \cdot 10^{16}$ ions par cm^2 ,
- 4) $1 \cdot 10^{17}$ ions par cm^2 , 5) $2 \cdot 10^{17}$ ions par cm^2

Par analyses XPS, ils ont aussi étudié la composition chimique avant et après le test de corrosion pour une fluence de $2 \cdot 10^{17}$ ions par cm^2 . Ils remarquent que la concentration atomique en carbone a beaucoup diminué après le test de corrosion (Figure I. 24). Pour approfondir leurs investigations, ils ont aussi étudié l'évolution des liaisons chimiques avant et après le test de corrosion (Figure I. 25). La couche superficielle de liaisons C-C graphitique a quasiment disparu après le test de corrosion.

Etat de l'art

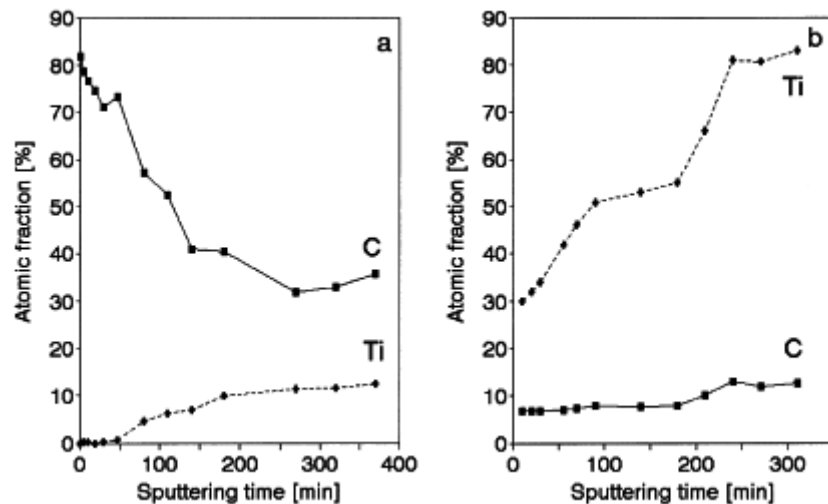


Figure I. 24 : Concentration atomique de carbone et de titane après une implantation de carbone de $2 \cdot 10^{17}$ ions par cm^2 à 100 keV: a) avant le test de corrosion b) après le test

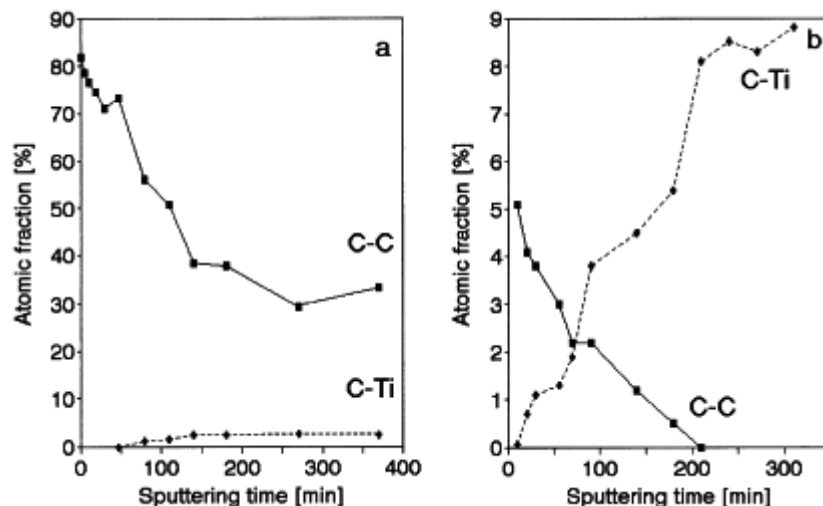


Figure I. 25 : Concentration atomique des liaisons Ti-C et C-C après une implantation de carbone de $2 \cdot 10^{17}$ ions par cm^2 à 100 keV: a) avant b) après le test de corrosion

En conclusion de leurs tests, les auteurs déduisent finalement que la résistance à la corrosion est améliorée grâce à la couche de carbone à la surface associée avec une couche solide continue nanocristalline de carbure de titane.

2.3 Evolution de la microstructure après implantation d'ions oxygène

Nous rappelons à ce stade, que l'étude de l'implantation d'ions oxygène seuls dans le Ti-6Al-4V sort du cadre de cette thèse : nous étudierons, en effet, les effets de l'implantation simultanée d'ions oxygène multichargés et d'ions carbone multichargés dans le Ti-6Al-4V ainsi que l'implantation d'ions carbone multichargés. Nous n'avons cependant pas trouvé beaucoup de références sur d'éventuelles études par implantation ionique de ces deux éléments simultanément. Nous allons donc étudier brièvement et de façon non exhaustive les résultats connus sur l'implantation d'ions oxygène dans le Ti-6Al-4V.

Chapitre I

2.3.1 Profils d'implantation

Le profil d'implantation obtenu par implantation ionique d'ions oxygène est fortement dépendant de la température lors de l'implantation. Hammerl & al ont mis en évidence l'effet de la température sur le profil d'implantation [34,35]. Les Figures I.25 et I.26 montrent les profils mesurés par RBS, nous voyons que les profils « s'étalent » avec l'augmentation de la température de la cible (attention, ces figures présentent une erreur sur l'échelle des abscisses : les profondeurs sont en nm et non en μm).

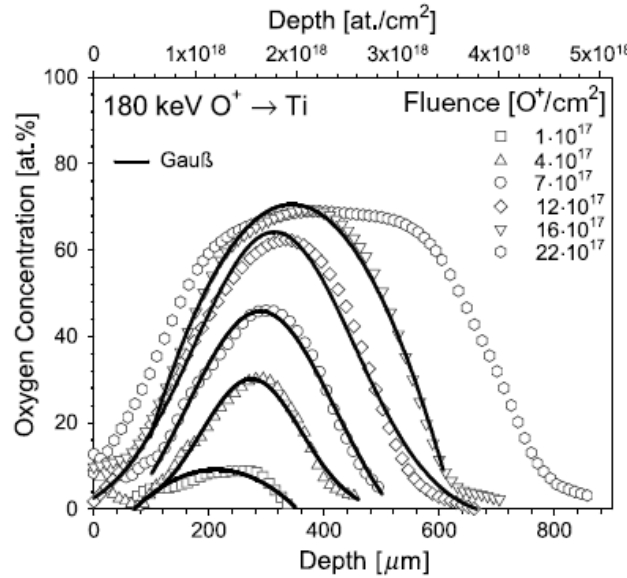


Figure I. 26 : profil d'implantation obtenu après implantation d'ions oxygène à 180 keV dans du titane à -70 °C en fonction de la fluence [35]

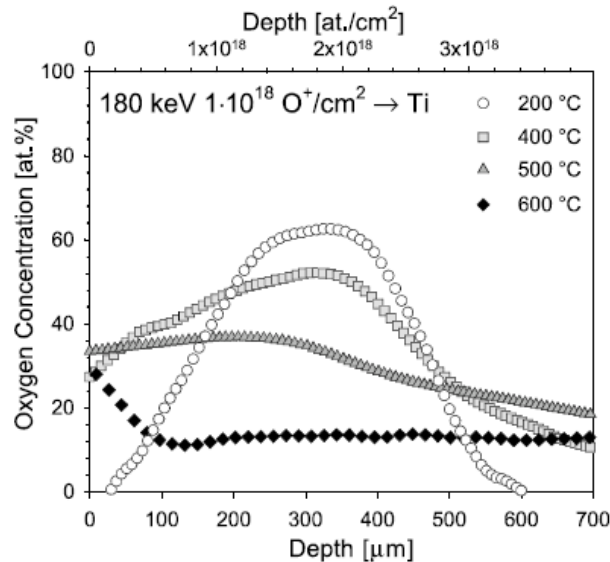


Figure I. 27 : profil d'implantation obtenu après implantation d'ions oxygène à 180 keV dans du titane en fonction de la température du titane pendant l'implantation [35]

Les profils obtenus après une implantation par immersion plasma sont très différents, on ne retrouve pas la courbe gaussienne habituelle [36] (Figure I. 28). Ce profil est typique de ceux obtenus par immersion plasma [37,38].

Etat de l'art

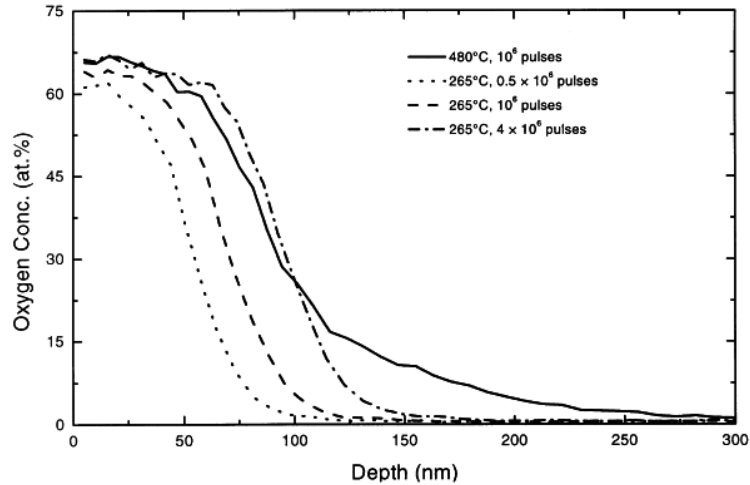


Figure I. 28 : profil de concentration en oxygène obtenu après une implantation ionique par immersion plasma [36]

F. Höhl & al ont étudié l'effet de l'implantation d'ions CO^+ à 40 keV dans du titane. Le profil d'implantation obtenu par analyse XPS de l'oxygène (Figure I. 29 b)) est différent de celui obtenu lors de l'implantation de l'oxygène seul (Figure I. 29 a)) [39].

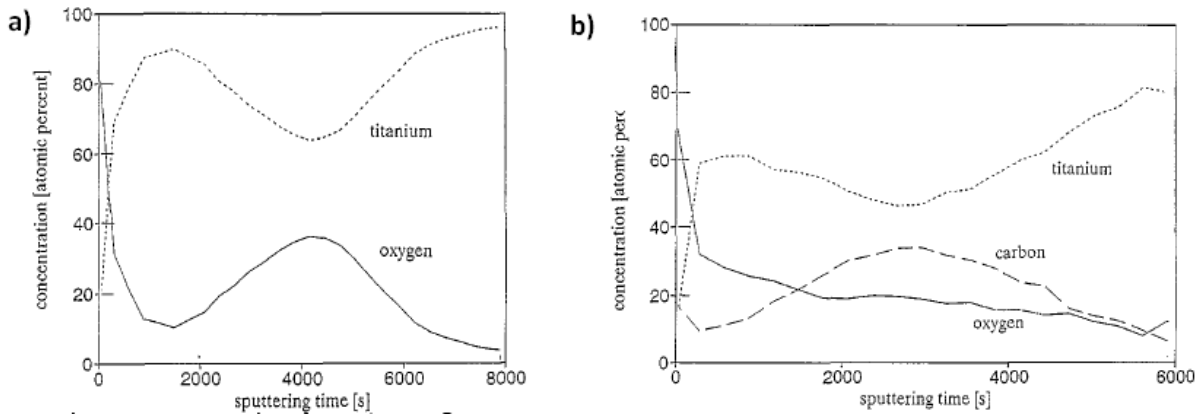


Figure I. 29 : Profils d'implantation mesurés par XPS après : a) implantation d'ions oxygène, b) implantations d'ions monoxyde de carbone [39]

2.3.2 Précipités obtenus

Mändl & al observent par des mesures en spectrométrie Raman et en DRX uniquement du TiO_2 sous forme rutile. Ils précisent qu'aucun autre oxyde n'a été observé [36]. Cependant, Hammerl & al ont trouvé des résultats différents. Ils ont observé par DRX la présence de : $\beta\text{-TiO}$, $\delta\text{-TiO}$, TiO_2 sous forme rutile et Ti_3O_5 après implantation d'oxygène à 180 keV (Figure I. 30) [34, 35]. Ces résultats sont confirmés par microscopie électronique à transmission.

Chapitre I

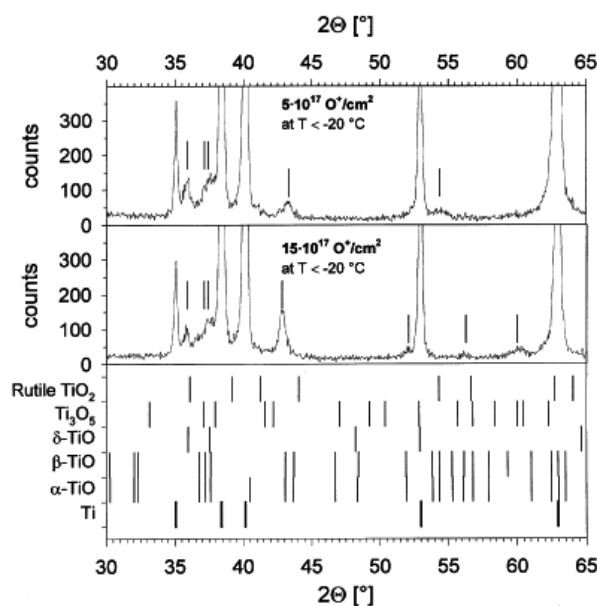


Figure I. 30 : Spectres DRX de titane après implantation d'ions oxygène à 180 keV [34]

Dans le cas de l'implantation de monoxyde de carbone, Höhl & al ont trouvé par XPS la présence de TiO_2 , de TiO , de TiC et de liaisons C-C graphitiques. Cependant le TiO serait prépondérant à faible fluence vis-à-vis du TiO_2 et cette tendance s'inverserait avec l'augmentation de la fluence [36].

2.3.3 Synthèse

Ces quelques résultats montrent la diversité des résultats pouvant être obtenus avec l'implantation d'oxygène dans le titane : le profil d'implantation est fortement dépendant de la température de la cible et par conséquent des conditions expérimentales lors de l'implantation, de nombreux oxydes peuvent être obtenus. Nous allons maintenant nous intéresser aux modifications induites par l'implantation sur les propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V.

2.4 Evolution des propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V après implantation d'ions oxygène

2.4.1 Augmentation de la dureté

Ikeyama & al ont observé l'augmentation de la dureté avec l'augmentation de la fluence d'oxygène (Figure I. 31) [40]. Ils attribuent cette augmentation de la dureté avec la formation du TiO_2 sous forme rutile. Des résultats similaires ont été trouvés par Li & al [38].

Etat de l'art

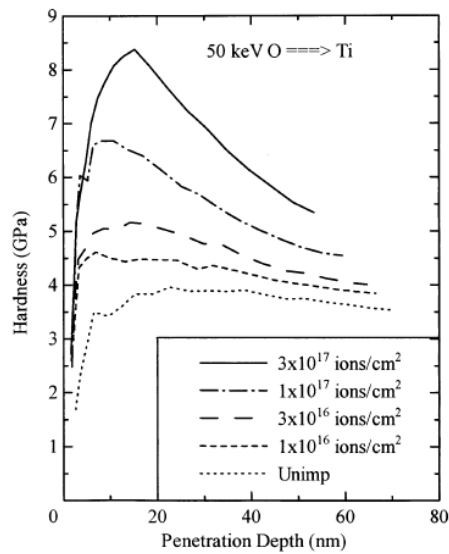


Figure I. 31 : Profils de dureté pour une implantation d'ions oxygène dans du titane en fonction de la fluence [39]

2.4.2 Augmentation des propriétés tribologiques

L'amélioration des propriétés tribologiques a été observée par Li & al [37] ainsi que par Alonso & al [17]. La Figure I. 32 montre les coefficients de friction trouvés après l'implantation d'ions oxygène en fonction de la tension d'accélération. La Figure I. 33 montre la réduction de l'usure.

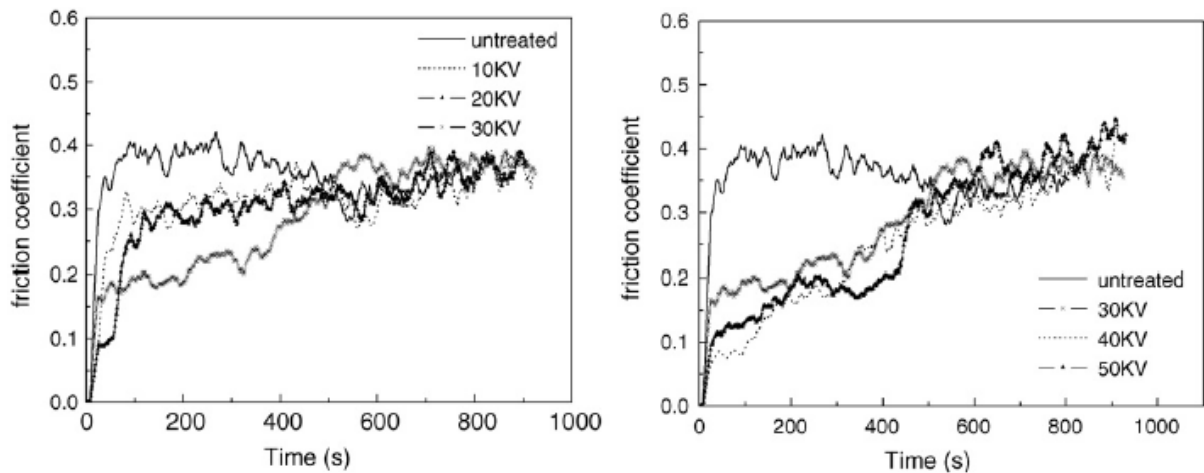


Figure I. 32 : coefficient de friction en fonction de la tension d'accélération d'après Li & al [37]

Chapitre I

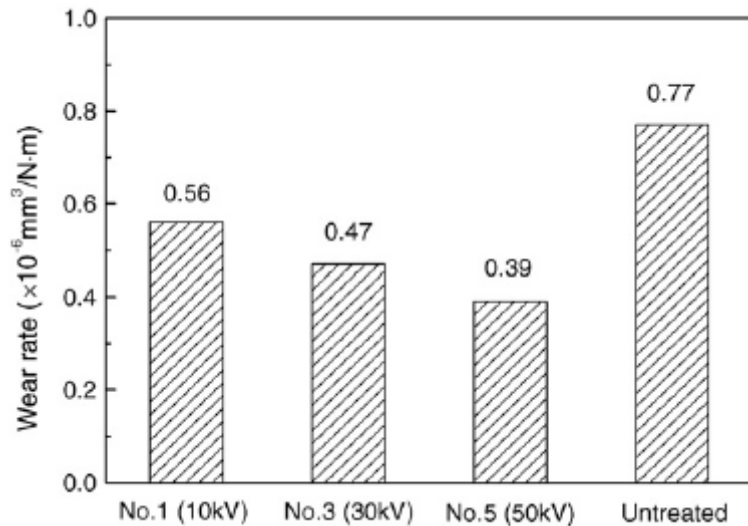


Figure I. 33 : Réduction de l'usure en fonction de la tension d'accélération d'après Li & al [37]

2.4.3 Augmentation de la résistance à la corrosion

Krupa & al ont étudié l'effet de l'implantation d'ions oxygène à 50 keV sur la résistance à la corrosion de l'alliage de titane OT-4-0 [33] (Figure I. 34). L'amélioration observée est attribuée à la création d'une couche protectrice de TiO_2 sous forme rutile.

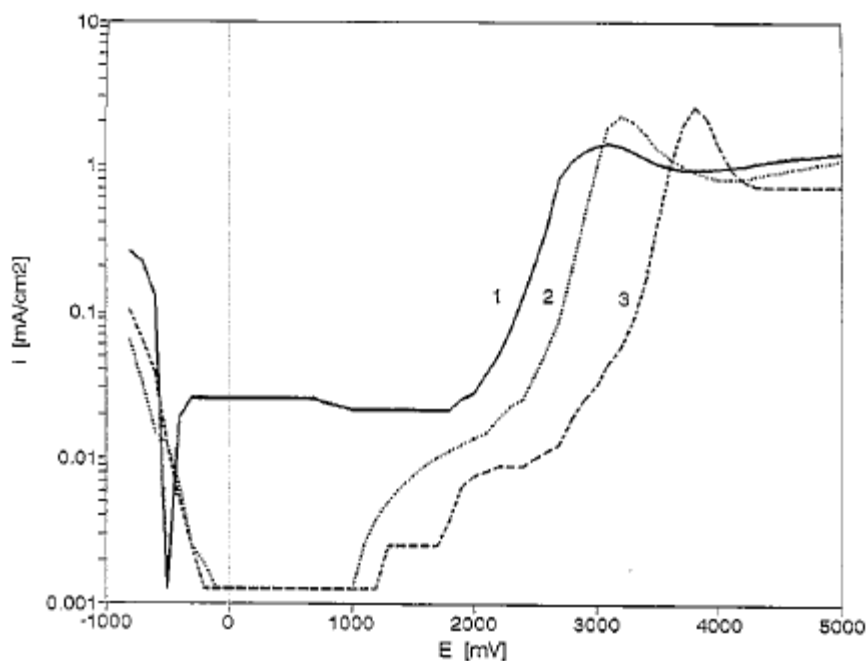


Figure I. 34 : Courbes de polarisation anodiques mesurées pour l'alliage de titane OT-4-0 dans une solution de 15% de H_2SO_4 pour : (1) échantillon non implanté, (2) fluence de $5 \times 10^{16} \text{ O}^+$ par cm^2 , (3) fluence de $1 \times 10^{17} \text{ O}^+$ par cm^2

Etat de l'art

Tous ces résultats nous montrent que l'implantation d'ions oxygène a un effet bénéfique sur les propriétés de surface du titane.

3. Bilan de l'étude bibliographique et enjeux de la thèse

Cet état de l'art concernant l'implantation d'ions carbone et oxygène dans le titane et en particulier dans le Ti-6Al-4V nous a confirmé l'intérêt de ce procédé de traitement de surface. La carburation du titane et de ses alliages par implantation ionique est une technique connue et son utilité reconnue. L'oxy-carburation du titane est quand à elle une technique nouvelle.

Cependant, de par sa complexité de mise en œuvre (vide, accélérateurs de particules surdimensionnés, maintenance importante...) la carburation par implantation ionique est principalement restée cantonnée aux laboratoires (même si l'implantation ionique par immersion plasma s'est maintenant très bien développé dans l'industrie). Stoppée dans le développement de cette technique par des limites technologiques, la passerelle entre physiciens et utilisateurs n'a jamais vraiment été bâtie (contrairement aux domaines du dopage des semi-conducteurs). Les premiers se sont concentrés sur l'évolution de la microstructure au sein du matériau en se préoccupant peu des améliorations apportées aux propriétés de surface. Les seconds ont constaté les améliorations en regardant peu les mécanismes induits par l'implantation qui en étaient responsables. Il est effectivement rare de trouver des travaux où sont corrélées microstructure et propriétés mécaniques (autre que l'augmentation de la dureté) dans le Ti-6Al-4V. L'équipe d'Alonso, Viviente, Garcia, Onate & al [14 – 17] a beaucoup étudié l'évolution de la microstructure après implantation d'ions carbone. Ils ont aussi corrélés quelques résultats de microstructure avec des propriétés mécaniques (dureté) et tribologique. Wenzel & al ont aussi apporté beaucoup en corrélant profil de dureté et profil de concentration atomique en carbone [11]. Krupa & al ont de leur côté apporté beaucoup sur les phénomènes expliquant l'augmentation de la résistance à la corrosion après implantation d'ions carbone et oxygène dans l'alliage de Titane OT-4-O [22, 30]

Un des objectifs de cette étude sera donc de renforcer cette corrélation entre propriétés de surface et microstructure dans le cas de l'implantation d'ions carbone. L'effet d'une éventuelle pollution à l'oxygène sera également étudié en comparant les propriétés obtenues après implantation de carbone ou implantation conjointe de carbone et d'oxygène. Les microstructures obtenues seront également comparées.

Enfin, même si le procédé Hardion+ est basé sur le principe bien maîtrisé de l'implantation ionique, l'utilisation d'un micro-accélérateur de particules permettant la formation d'un plasma d'ions multichargés et l'utilisation d'un micro-spectromètre de masse (cf. Chapitre II) en font une technologie nouvelle et mérite donc à ce titre une étude spécifique. Le premier impératif est de réussir à réaliser un faisceau d'ions carbone multichargés à l'aide d'un micro-spectromètre de masse. Le second impératif sera de cibler les paramètres d'implantation - propres au micro-implanteur utilisé - qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats. Par la suite, cette étude doit nous aider à comprendre les modifications structurales engendrées par

Chapitre I

l'implantation simultanée d'ions carbone et oxygène ainsi que par l'implantation d'ions carbone et notamment les différences apportées par l'implantation simultanée d'ions multichargés. On pourra donc, *in fine*, jouer sur les conditions d'implantation de manière à obtenir la microstructure voulue, pour les propriétés recherchées.

Etat de l'art

4. Références bibliographiques

- [1] **A.D. Wilson, A. Leyland, A. Matthews**, A comparative study of the influence of plasma treatments, PVD coatings and ion implantation on the tribological performance of Ti-6Al-4V, *Surface and Coatings Technology* 114 (1999) 70–80
- [2] **S. Shabalovskaya, J. Anderegg, J. Van Humbeeck**, Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications, *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 447–467
- [3] **T. Chen, S. Yao, K. Wang, H. Wang, S. Zhou**, Modification of the electrical properties of polyimide by irradiation with 80 keV Xe ions, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3718–3721
- [4] **Guemmaz M.**, Synthèse par implantations ionique de carbures nitrures et carbonitrures de titane sub-stoechiométriques. Composition chimique, structure cristallographique et électronique. Corrélation avec l'analyse par nanoindentation, thèse de doctorat, Université de Strasbourg (1997)
- [5] <http://www.srim.org>
- [6] **P.V. Pavlov**, Implantation phases in solids, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 209-210 (1983) 791-798.
- [7] **S. Yan, W.J. Zhao, D.M. Rück, J.M. Xue, Y.G. Wang**, Study of tribological properties of high-speed steel implanted by high-dose carbon ions, *Surface and Coatings Technology* 103–104 (1998) 348–352
- [8] **M. Guemmaz, A. Mosser, L. Boudoukha, J.J. Grob, D. Raiser, J.C. Sens**, Ion Beam synthesis of non-stoichiometric titanium carbide : composition structure and nanoindentation studies, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research B* 111 (1996) 263-270
- [9] **Y. Miyagawa, S. Nakao, M. Ikeyama, K. Saitoh, S. Miyagawa**, Saturated thickness of nitride layer formed by high fluence nitrogen implantation into metals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, B 127/128 (1997) 765-769
- [10] **P. Rodney**, Constitution of binary alloys First Supplement. 1965. Genium Pub Corp
- [11] **A. Wenzel, C. Hammerl, A. Kijniger, B. Rauschenbach**, Formation of titanium carbide by high-Fluence carbon ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 129 (1997) 369-376
- [12] **A. Königer, A. Wenzel, M. Zeitler, J. Gerlach, C. Hammerl, W. Assmann, H. Huber, B. Stritzker, B. Rauschenbach**, Study of the carbon concentration distribution in iron and titanium after low-temperature carbon ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 139 (1998) 338-343

Chapitre I

- [13] **S. Han, H. Kim, Y. Lee, J. Lee, S. Kim**, Plasma source ion implantation of nitrogen, carbon and oxygen into Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology* 82 (1996) 270-276
- [14] **A. Garcia, J.L. Viviente, F. Alonso, A. Loinaz, J.I. Onate**, Growth of carbon layers on Ti-6Al-4V alloy by very high dose carbon implantation, *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 499-503
- [15] **J.L. Viviente, A. Garcia, A. Loinaz, F. Alonso, J.I. Onate**, Carbon layers formed on steel and Ti alloys after ion implantation of C⁺ at very high dose, *Vacuum* 52 (1999) 141-146
- [16] **J.L. Viviente, A. Garcia, F. Alonso, I. Braceras, J.I. Onate**, X-ray photoelectron spectroscopy characterization of high dose carbon-implanted steel and titanium alloys, *Applied Surface Science* 144-145 (1999) 249-254
- [17] **F. Alonso, A. Arizaga, S. Quainton, j.j. Ugarte, J.L. Viviente, J.I. Ofiate**, Mechanical properties and structure of Ti-6Al-4V alloy implanted with different light ions, *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995) 986-992
- [18] **M. Soltani-Farshi, H. Baumann, D. Rück, E. Richter, U. Kreissig, K. Bethge**, Content of hydrogen in boron-, carbon-, nitrogen-, oxygen-, fluorine-, and neon-implanted titanium, *Surface and Coatings Technology* 103-104 (1998) 299-303
- [19] **P.W. Shum, Z.F. Zhou, K.Y. Li**, Enhancement of adhesion strength and tribological performance of pure carbon coatings on Ti-6Al-4V biomaterials with ion implantation pre-treatments, *Tribology International* 40 (2007) 313-318
- [20] **E.K. Storms**, *The Refractory Carbides*, ed. Academic Press, New York (1967) 3.
- [21] **C. Arvieu, J.P. Manaud, J.M. Quenisset**, Interaction between titanium and carbon at moderate temperatures, *Journal of alloys and Compounds* 3689 (2004) 116-122
- [22] **D. Krupa, E. Jezierska, J. Baszkiewicz, T. Wierzchon, A. Barcz, G. Gawlik, J. Jagielski, J.W. Sobczak, A. Bilinski, B. Larisch**, Effect of carbon ion implantation on the structure and corrosion resistance of OT-4-0 titanium alloy, *Surface and Coatings Technology* 114 (1999) 250-259
- [23] **R. N. Bolster, I. L. Singer and R. G. Vardiman**, Composition, structure and wear resistance of Ti-6Al-4V implanted with carbon or boron to high doses, *Surface and Coatings Technology*, 33 (1987) 469-477
- [24] **X. Ma, Y. Sun, P. Wu, L. Xia, K. Yukimura**, Structure of titanium films implanted with carbon by plasma-based ion implantation, *Surface and Coatings technology* 169-170 (2003) 375-378

Etat de l'art

- [25] **D. Sansom, J.L. Viviente, F. Alonso, J.J. Ugarte, J.I. Onate**, Ion implantation of TiN films with carbon or nitrogen for improved tribomechanical properties, *Surface and Coatings Technology* 84 (1996) 519-523
- [26] **T. Fujihana, Y. Okabe, V. Iwaki**, X-ray photoelectron spectroscopy characterization of high dose carbon-implanted refractory metals, *Surface and Coatings Technology* 66 (1994) 419-425
- [27] **J.I. Onate, F. Alonso, A. Garcia**, Improvement of tribological properties by ion implantation, *Thin Solid Films* 317 (1998) 471-476
- [28] **I. L.Singer**, Surface analysis, ion implantation and tribological processes affecting steels, *Applications of Surface Science* 18 (1984) 28-62
- [29] **J.K. Hirvonen, C.A. Carosella, R.A. Kant, I. Singer, R. Vardiman, B.B. Rath**, Improvement of metal properties by ion implantation 63, *Thin Solid Films* (1979) 5-10
- [30] **S. Saritas, R.P.M. Procter, W.A. Grant**, The use of ion implantation to modify the tribological properties of Ti-6Al-4V alloy, *Materials Science and Engineering* (1987) 297-306
- [31] **G.D. Lempert, A. Tsour**, Reduction of static friction between surfaces of Ti-6Al-4V and between surfaces of Ti-6Al-4V and Al-7075, *Surface and coatings technology* 52 (1992) 291-295
- [32] **J.C. Pivin**, Structure and wear resistance of Ti and TiAl surfaces implanted with B, C, N, O, *Journal of Materials science* 25 (1990) 2743-2753
- [33] **D.Krupa, J. Baszkiewicz, E. Jezierska, J. Kozubowski, A. Barcz**, Effect of nitrogen, carbon and oxygen ion implantation on the structure and corrosion resistance of OT-4-O titanium alloy, *Nukleonika* 44(2) (1999) 207-216
- [34] **C. Hammerl, B. Renner, B. Rauschenbach, W. Assmann**, Phase formation in titanium after high-fluence oxygen ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B148* (1999) 851-857
- [35] **C. Hammerl, Y. Bohne, W. Assmann, K. Helming, B. Rauschenbach**, Formation of buried oxide layers in titanium by high-fluence oxygen ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B206* (2003) 1072-1076
- [36] **S. Mändl, G. Thorwarth, M. Schreck, B. Stritzker, B. Rauschenbach**, Raman study of titanium oxyde layers produced with plasma immersion ion implantation, *Surface and Coatings Technologie* 125 (2000) 84-88
- [37] **J. Li, M. Sun, X. Ma, G. Tang**, Structure and tribological performance of modified layer on Ti6Al4V alloy by plasma-based ion implantation with oxygen, *Wear* 261 (2006) 1247-1252

Chapitre I

- [38] **M. Rinner, J. Gerlach, W. Ensinger**, Formation of titanium oxide films on titanium and Ti6Al4V by O₂-plasma immersion ion implantation, Surface and Coatings Technology 132 (2000) 111-116
- [39] **F. Höhl, H. Berndt, P. Mayr, H.-R. Stock**, Implantation of N₂⁺, O⁺ and CO⁺ ions into titanium and Ti-6Al-4V, Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 765-769
- [40] **M. Ikeyama, S. Nakao, H. Morikawa, Y. Yokogawa, L. S. Wielunski, R. A. Clissold, T. Bell**, Surface hardness changes induced by O-, Ca- or P-ion implantation into titanium, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 19 (2000) 263-268

Deuxième partie

Elaboration du dispositif permettant de réaliser des faisceaux d'ions carbone multichargés

Chapitre II

Introduction

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des implantateurs classiques ainsi que des moyens utilisés pour séparer les ions hydrogène des ions carbone.

Dans un deuxième temps, nous présenterons les spécificités du micro-implanteur utilisé et nous développerons les simulations numériques effectuées pour mettre au point le dispositif de séparation permettant de séparer l'hydrogène du carbone et d'implanter simultanément plusieurs états de charges du carbone.

Enfin dans une dernière partie nous présenterons les tests effectués sur le dispositif et les comparerons aux simulations.

1. Production standard d'un faisceau d'ions carbone

Un des enjeux de cette thèse est la réalisation d'un faisceau d'ions carbone multichargés avec le micro-implanteur mis au point par la société Quertech Ingénierie. Ce chapitre développe plus en détails la réalisation de ce type de faisceaux. Dû à des aspects de confidentialité, certains résultats ou unité ne seront pas mentionnés.

1.1 Généralités

La création de faisceaux d'ions carbone dans les implantateurs ioniques classiques ainsi que dans les dispositifs développés dans les laboratoires de recherche repose sur le même principe : on injecte dans une source d'ions un hydrocarbure gazeux (CH_4 , C_2H_2 ...) ou un oxyde gazeux (CO_2 ...). Après décomposition de la molécule et ionisation, le faisceau d'ions est extrait du plasma et accéléré par une différence de potentiel. Les différents ions du faisceau sont triés à l'aide d'un spectromètre de masse, et, après remise en forme du faisceau à l'aide d'éléments d'optiques ioniques, les ions carbone avec un état de charge et une énergie bien déterminés sont implantés (Figure II. 1).

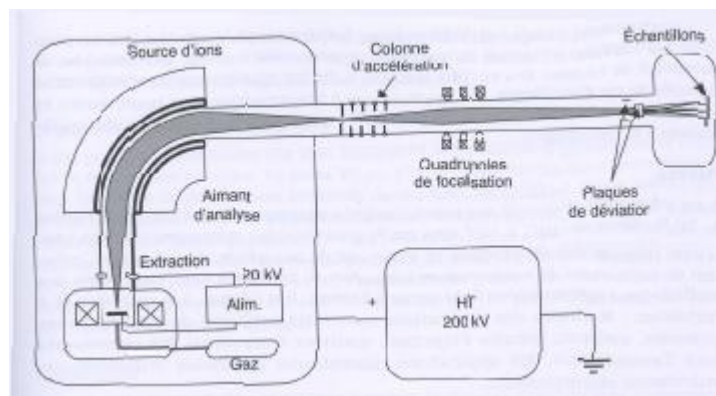


Figure II. 1 : exemple d'implanteur classique [1]

Réalisation du faisceau d'ions carbone multichargés

1.2 Spectromètres de masses

Il existe plusieurs types de spectromètres de masse utilisés pour les faisceaux d'ions : les dipôles magnétiques, les filtres de Wien, les filtres quadripolaires et les filtres basés sur le temps de vol.

Le dipôle magnétique (aussi appelé aimant d'analyse) ne sépare pas les ions en fonction de leur masse mais en fonction de leur rapport Q/M (Q étant la charge de l'ion et M la masse de l'ion) (Figure II. 2). Il est composé de bobines parcourues par un courant et de fer afin de produire un champ magnétique uniforme au centre du dipôle. Les ions ont alors une trajectoire différente dans le dipôle en fonction de leur rapport Q/M . Le champ magnétique est réglé pour que seul l'ion possédant le Q/M désiré soit transmis. Il est possible d'atteindre des pouvoirs de résolution de l'ordre de $M/\Delta M = 5000$ et de travailler avec un faisceau continu. Ses principaux inconvénients sont sa masse (de quelques centaines de kg à quelques tonnes), son coût d'achat ainsi que son coût d'utilisation.

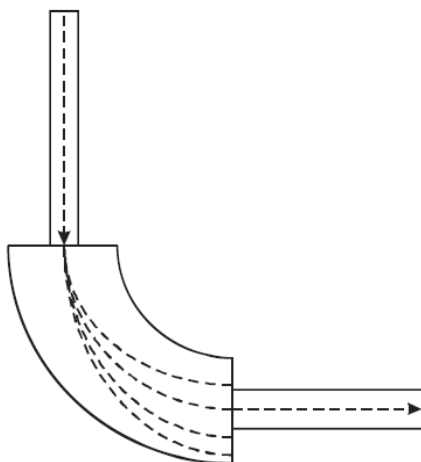


Figure II. 2 : Exemple de dipôles magnétiques avec différentes trajectoires [2]

Le filtre de Wien (aussi appelé filtre de vitesse) est composé d'un champ magnétique B et d'un champ électrostatique E perpendiculaire [3]. Cette configuration de champ permet une sélection des ions par leur vitesse (la vitesse de l'ion sélectionnée étant proportionnelle au rapport E/B), donc pour des ions d'énergie donnée, on a un tri en masse. En associant ce filtre avec des diaphragmes sur les faces d'entrée et de sortie, il est possible d'obtenir un pouvoir de résolution du spectromètre relativement élevé tout en travaillant avec un faisceau continu. Certains fournisseurs [4] vendent ce type de filtre de Wien dont le pouvoir de résolution est de $M/\Delta M = 400$. Son inconvénient est sa faible transmission pour obtenir une résolution élevée.

Chapitre II

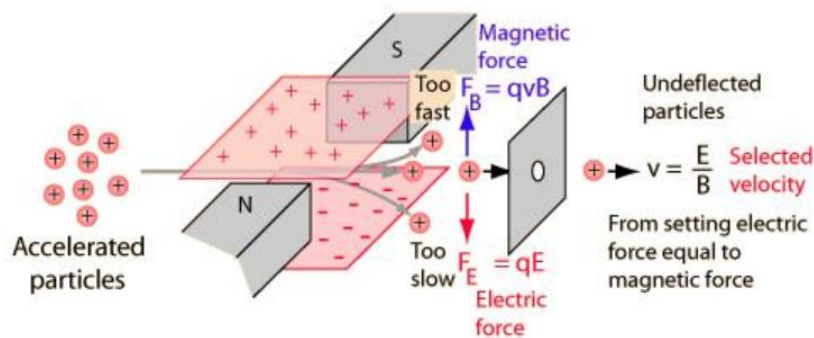


Figure II. 3 : Exemple de filtre de Wien avec différentes trajectoires

Un autre filtre de masse très utilisé est le filtre de masse quadripolaire [5]. Il est constitué de quatre barres parallèles et de section circulaires entre lesquelles sont appliqués un potentiel continu U et un potentiel alternatif radiofréquence $V \cos(\omega t)$. Comme pour les spectromètres magnétiques précédents, la séparation s'effectue selon le rapport Q/M : selon les valeurs de U et V appliquées, certains ions ont des trajectoires oscillantes qui leur permettent de traverser le filtre tandis que les autres sont éjectés. Le pouvoir de résolution de ce filtre est de l'ordre de $M/\Delta M = 5000$. Ses principaux inconvénients résident dans une transmission qui diminue avec l'augmentation de sa résolution et le coût de ses alimentations électriques.

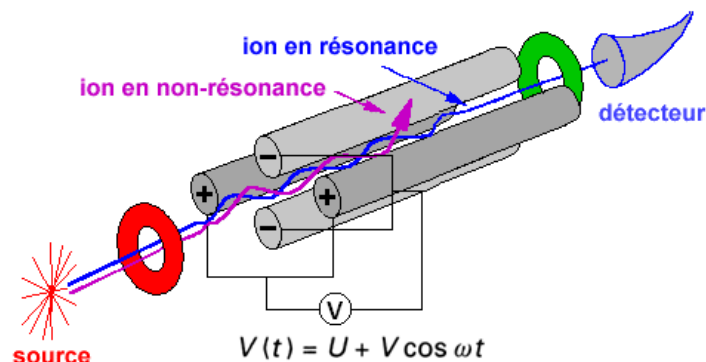


Figure II. 4 : Exemple de filtres quadripolaires avec les différentes trajectoires [5]

Les spectromètres à temps de vol fonctionnent uniquement avec des faisceaux d'ions pulsés [6]. La séparation des ions est fondée sur leur différence de vitesse. En effet tous les ions possèdent la même énergie cinétique à la sortie de la source : $W = 1/2 mv^2$, par conséquent les ions les plus légers ont une vitesse plus grande que les ions plus lourds. Le faisceau d'ions étant pulsé, il est possible de séparer les ions dans le temps sous la condition qu'ils partent tous en même temps de la fente d'entrée du tube à temps de vol (Figure II. 5) [7]. La résolution obtenue est de l'ordre de 3000 à 4000.

Réalisation du faisceau d'ions carbone multichargés

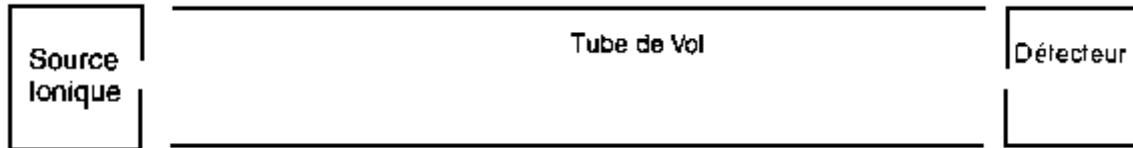


Figure II. 5 : Schéma de principe d'un spectromètre à temps de vol [7]

1.3 Conclusion

Il y a deux caractéristiques importantes lors de la création classique d'un faisceau d'ions carbone :

- 1) Les ions carbone sont mélangés avec un autre élément (hydrogène, oxygène,...) puisqu'on utilise des précurseurs gazeux. Il faut donc séparer l'élément carbone des autres éléments.
- 2) Les spectromètres de masses classiques possèdent un pouvoir de résolution tel que les ions carbone implantés dans l'échantillon ont tous le même état de charge.

Pour la production d'un faisceau d'ions carbone multichargés, il est donc nécessaire de développer un système spécifique.

2. Etude de la production d'un faisceau d'ions carbone multichargés

2.1 Introduction

La grande majorité des implantations réalisées sont des implantations d'ions monochargés et monocinétiques. En effet, comme expliqué au paragraphe précédent, le faisceau incident est composé d'ions possédant un état de charge unique : le plus souvent chargé positivement une fois. Pour compenser l'hétérogénéité du profil d'implantation centré autour du libre parcours moyen des ions, des implantations successives à différentes énergies peuvent être réalisées, ce qui permet d'obtenir des profils de concentration plus étendus.

L'innovation apportée par Quertech Ingénierie réside dans le fait que le faisceau incident est constitué d'ions multichargés, dans le cas de l'azote de N^+ à N^{4+} . Ces ions multichargés sont accélérés avec la même différence de potentiel, leur énergie finale est donc proportionnelle à leur état de charge et le faisceau d'ions est donc composé d'ions de diverses énergies. L'implantation simultanée d'ions multichargés permet d'avoir un profil de concentration étendu en une seule implantation ainsi qu'une profondeur d'implantation plus importante pour une même tension d'extraction comparativement à une implantation d'ions monochargés [8]. Cette technologie, commercialisée sous la marque déposée « Hardion+ » permet, par conséquent, un gain de temps non négligeable. On parlera donc, dans la suite de l'étude, du procédé Hardion+. Le micro-implanteur est présenté au paragraphe suivant.

Chapitre II

2.2 Présentation du micro-implanteur

Le micro-implanteur (Figure II. 6), breveté par Quertech Ingénierie [9], utilise une source d'ions multichargés à résonance cyclotronique électronique (R.C.E) (Figure II. 7). Dans cette dernière, les électrons accélérés par une onde hyperfréquence et confinés par un champ magnétique, parcourent des orbites cyclotrons. Par collision avec les molécules gazeuses, ils ionisent les atomes, cassant ainsi les molécules et créant le plasma de la source. Ce type de source permet non seulement d'avoir des ions multichargés, mais aussi d'avoir un flux d'ions important (intensité de plusieurs mA). Son faible encombrement (30 cm de hauteur, 15 cm de diamètre) et son poids léger (10 kg) permet de limiter la taille du micro-implanteur. Il faut aussi noter que les implantations sont réalisées sous vide secondaire (de l'ordre du 4.10^{-6} mbar).

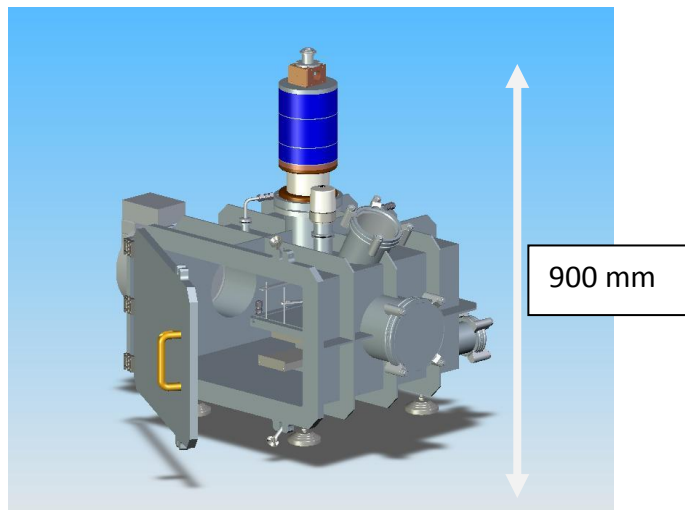


Figure II. 6 : Micro-implanteur développé par Quertech Ingénierie

Réalisation du faisceau d'ions carbone multichargés

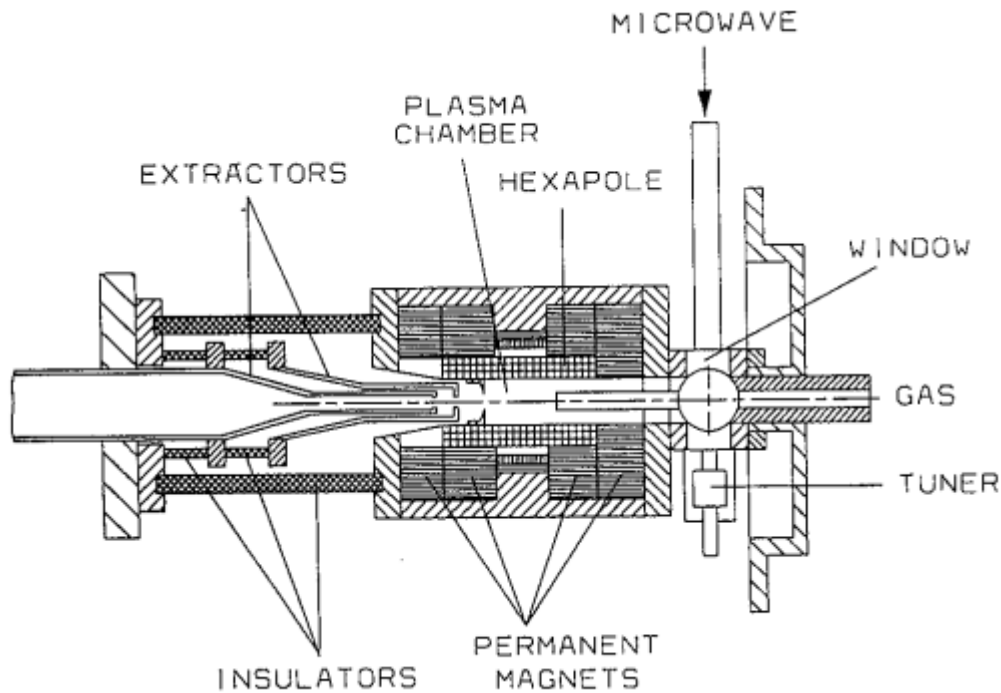


Figure II. 7 : Schéma de principe d'une source R.C.E [10]

2.3 Etude préliminaire du dispositif de séparation

L'innovation de Quertech Ingénierie étant basée sur un micro-implanteur de faible encombrement, les modifications apportées pour la réalisation d'un faisceau d'ions carbone multichargés doivent se faire sans modification contraignante du micro-implanteur tout en gardant un flux d'ions important afin de conserver les temps actuels de traitements. Les moyens conventionnels de production de faisceau d'ions carbone ne conviennent pas pour deux raisons : l'implantation simultanée de divers état de charge n'est pas possible et les spectromètres de masses conventionnels ne peuvent pas être intégrés au micro-implanteur développé par l'entreprise du fait de leur encombrement ou des servitudes associées à utilisées (alimentations de courant ou tension).

En étude préliminaire le choix s'est porté sur l'utilisation d'un hydrocarbure gazeux (comme le méthane) couplé à un micro-spectromètre de masse à base d'aimants permanents induisant un champ magnétique et pouvant être intégrés directement dans l'enceinte du micro-implanteur spécifiquement développé dans le cadre de cette thèse (Figure II. 8). Les aimants permanents possèdent l'avantage d'un très bon rapport entre leurs coûts et leurs performances (fort champ magnétique, aucun besoin d'alimentation électrique ou de refroidissement, faible encombrement), ce qui justifie le choix effectué.

Chapitre II

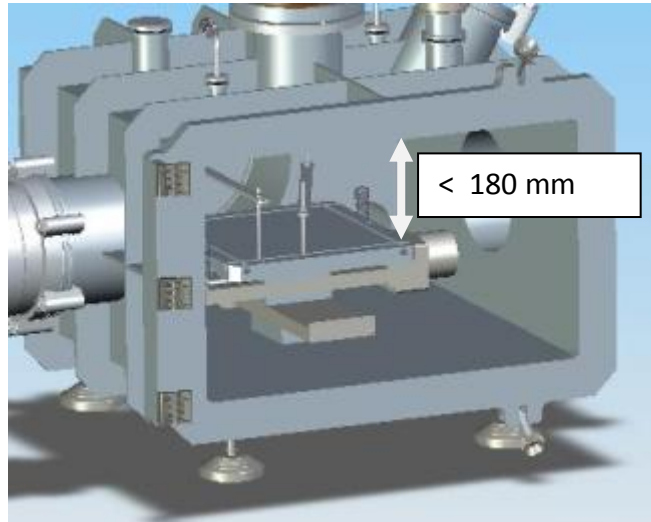


Figure II. 8 : Intérieur de l'enceinte du micro-implanteur

Au vu de la place disponible dans l'enceinte du micro-implanteur, le micro-spectromètre doit alors avoir une taille maximale en hauteur de 160 mm, mécanique comprise, afin de laisser de la place pour brider des échantillons sous le spectromètre.

2.4 Etude de la densité électronique du plasma de la source R.C.E.

Les sources R.C.E. sont réputées pour leur production d'ions multichargés. Un chercheur Hongrois, S. Biri, a mis au point un logiciel de simulations du comportement des électrons dans les plasmas de sources R.C.E. nommé TrapCAD [11-12] (Figure II. 9). A l'aide de ces simulations, on peut, en comparant avec des simulations ou avec des données expérimentales de sources R.C.E. connues [13], estimer la distribution en état de charge possible dans le faisceau d'ions.

Réalisation du faisceau d'ions carbone multichargés

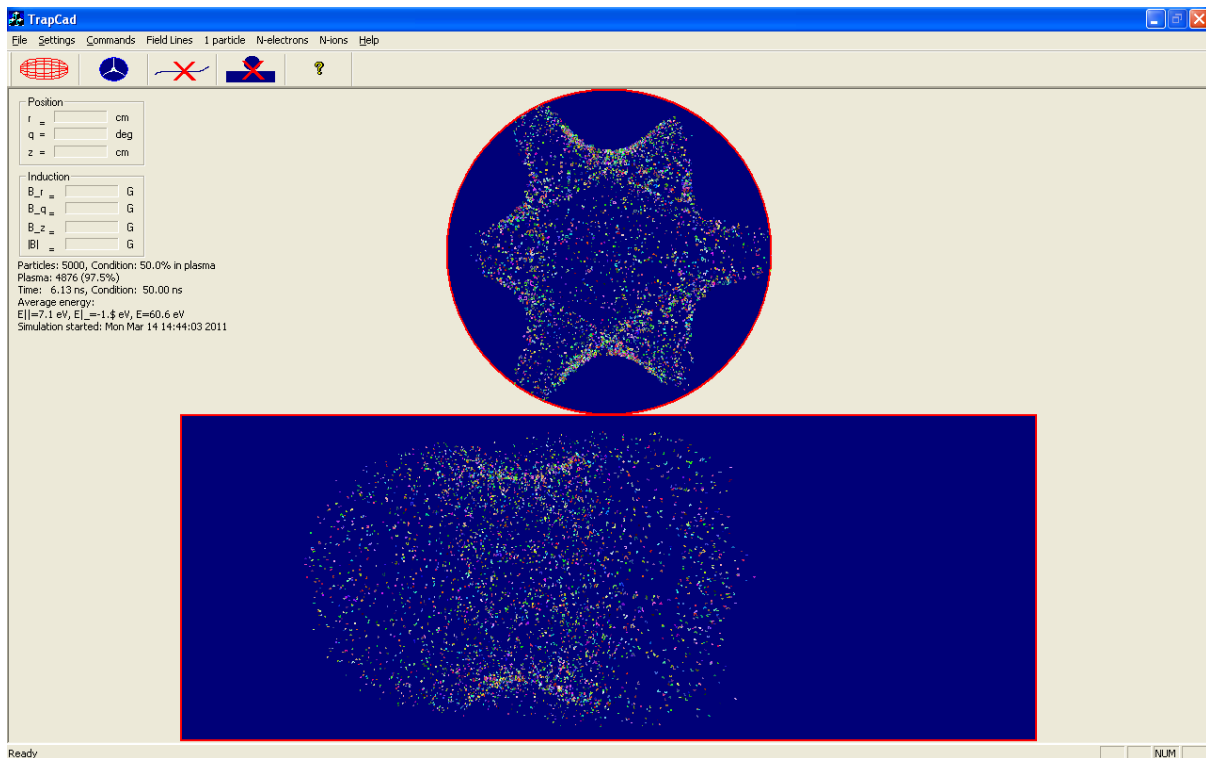


Figure II. 9 : Exemple de simulation avec TrapCAD

Des simulations de la distribution d'électrons ont été effectuées dans les mêmes conditions que Maunoury & al [13]. La Figure II. 10 représente l'intégrale du nombre d'électrons encore présent dans le plasma, en fonction de l'énergie des électrons et du temps de simulation écoulé. Dès 47 ns, plus de 50 % des électrons initiaux ont été perdus (sur les parois du micro-accelérateur). A 200 ns, il ne reste que 15 % des électrons, ces résultats montrent que la source ne possède pas un très bon confinement magnétique. De plus, la majorité des électrons possèdent une énergie inférieure à 500 eV.

En couplant ces résultats aux énergies d'ionisation des électrons du carbone (Tableau II. 1) et en utilisant le fait que la section efficace maximale d'ionisation est à une valeur d'énergie double de celle d'ionisation, il est raisonnable de considérer qu'on aura majoritairement des ions carbone dont les états de charge varieront entre 1 et 3. On se permet de négliger le C^{4+} car la quantité d'ions créés diminue avec l'augmentation de la charge. Dans la suite de l'étude, les calculs et simulations ont donc été réalisés avec des ions C^+ , C^{2+} , C^{3+} et H^+ avec une majorité d'ions sur l'état de charge C^+ .

Chapitre II

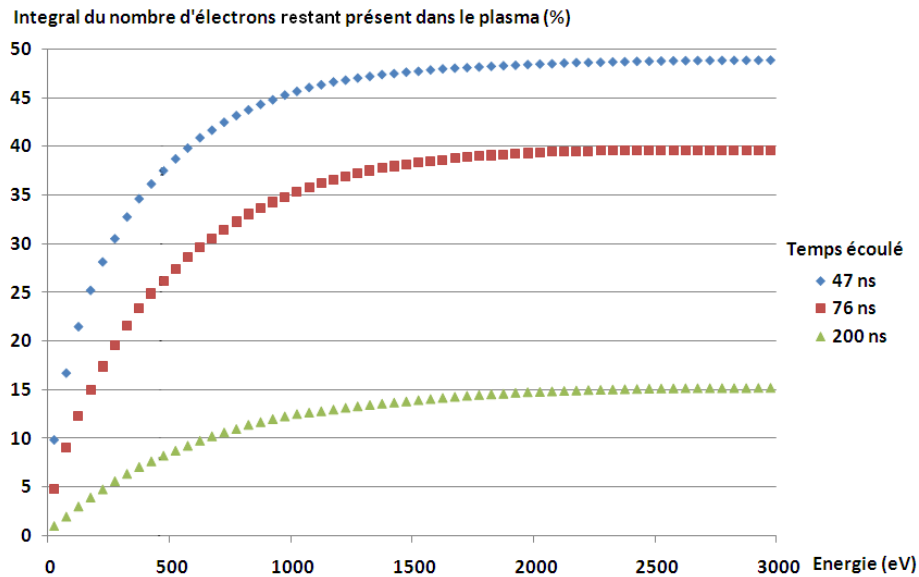


Figure II. 10 : Intégrale du nombre d'électrons (%) restant présent dans le plasma en fonction de leur énergie et du temps de simulation

état de charge	liaison	énergie d'ionisation
1	2p ²	11.26 eV
2	2p ¹	24.38 eV
3	2s ²	47.89 eV
4	2s ¹	64.49 eV
5	1s ²	392.09 eV
6	1s ¹	489.99 eV

Tableau II. 1 : Energies d'ionisation du carbone

2.5 Etude de la séparation de l'hydrogène du carbone à partir des équations de mouvement

Afin de pouvoir concevoir le micro-spectromètre, il faut avoir quelques idées de la longueur où le champ doit être constant ainsi que la valeur du champ magnétique à obtenir afin de pouvoir réaliser la séparation entre les ions C⁺, C²⁺, C³⁺ et les ions H⁺. Pour cela, une étude théorique est suffisante.

Trois hypothèses sont prises en compte dans ces calculs :

- l'énergie des ions est de 45 keV par état de charge : cela représente un cas extrême, pour des énergies plus faibles la séparation sera plus grande.
- le champ magnétique est uniforme
- le diamètre du faisceau initial est de 20 mm

Les particules chargées dans un champ magnétique sont soumises à la force de Lorentz (Figure II. 11) :

$$\vec{F} = Q\vec{v} \wedge \vec{B}$$

où Q est la charge de la particule, \vec{v} sa vitesse et \vec{B} le champ magnétique

Réalisation du faisceau d'ions carbone multichargés

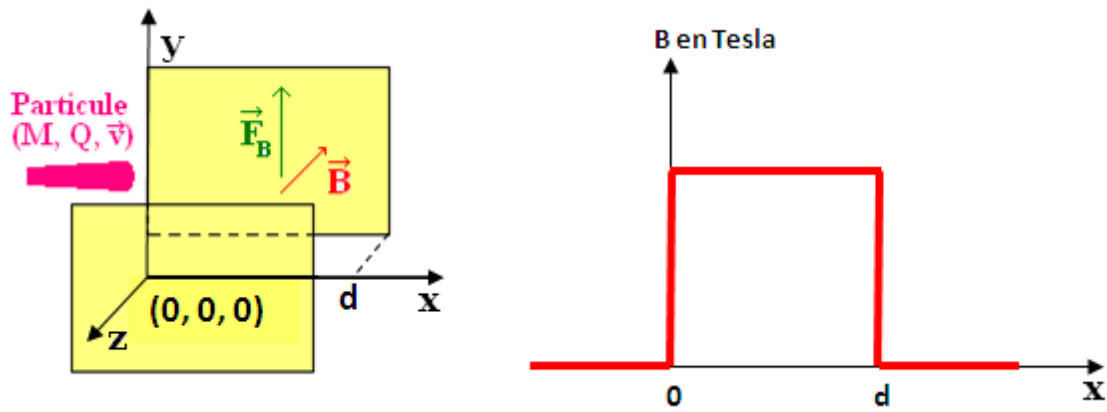


Figure II. 11 : schéma de principe avec les hypothèses prises pour le calcul théorique

Les équations du mouvement issues du principe fondamental de la dynamique s'appliquant à la particule dans un champ magnétique uniforme sont donc :

$$\begin{cases} x(t) = \frac{V_{0x}}{\omega_c} \sin(\omega_c t) - \frac{V_{0y}}{\omega_c} [\cos(\omega_c t) - 1] + x_0 \\ y(t) = \frac{V_{0x}}{\omega_c} [\cos(\omega_c t) - 1] + \frac{V_{0y}}{\omega_c} \sin(\omega_c t) + y_0 \end{cases}$$

où $\omega_c = \frac{QB}{M}$ avec M la masse de la particule

V_{0x} et V_{0y} les composantes de la vitesse initiale

x_0 et y_0 la position initiale.

Les Figure II. 12 et Figure II. 13 ci-dessous montrent la déviation $y(t)$ des différents ions en fonction de leur position $x(t)$ et pour deux valeurs du module du champ magnétique (1000 et 2000 Gauss). Sur chacune des courbes nous avons reporté la distance minimale L où le champ magnétique doit être constant pour séparer les ions hydrogène des différents ions carbone.

Chapitre II

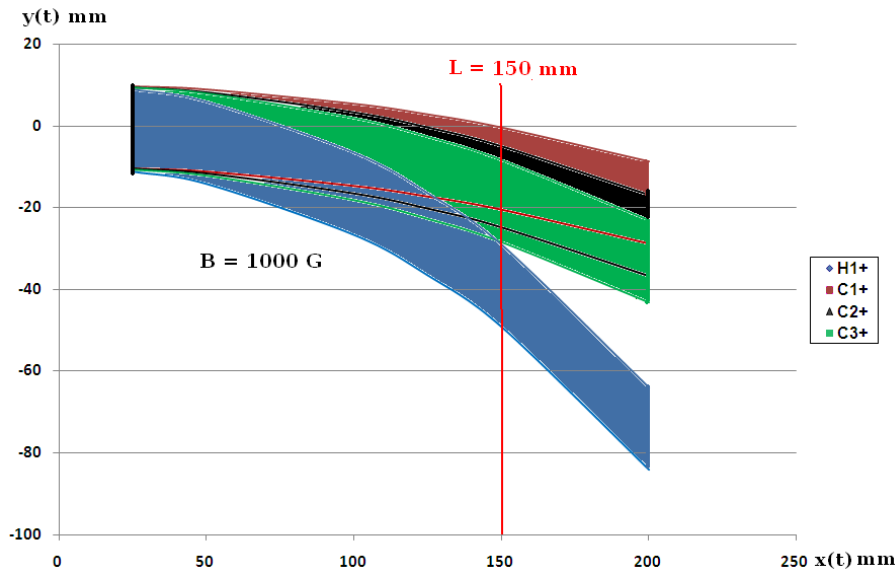


Figure II. 12 : Déviation des ions en fonction de leur position $x(t)$ et pour un module de champ magnétique égal à 1000 Gauss

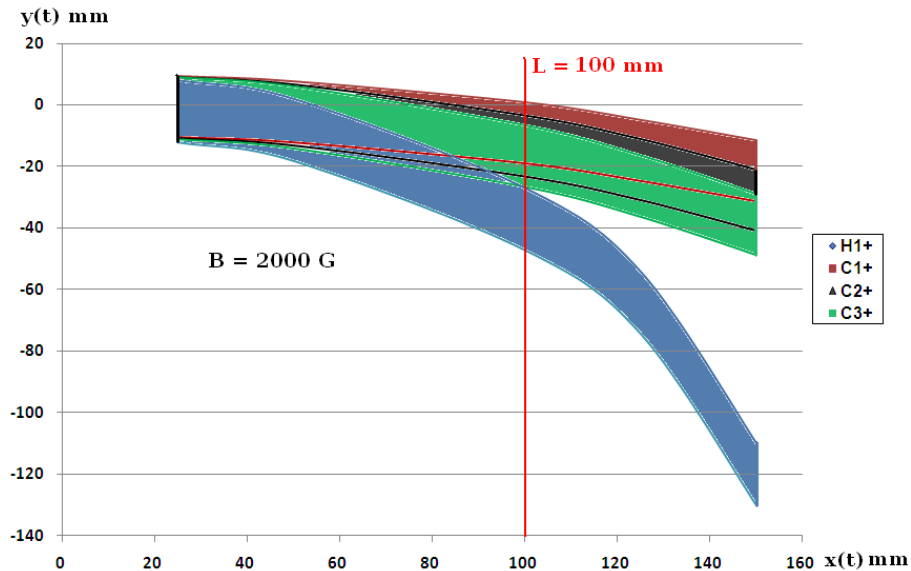


Figure II. 13 : Déviation des ions en fonction de leur position $x(t)$ et pour un module de champ magnétique égal à 2000 Gauss

Plusieurs résultats intéressants sont obtenus : si le champ magnétique possède un module de 1000 Gauss, il faut un minimum de 150 mm de champ magnétique uniforme pour séparer les ions hydrogène des ions carbone. Or, comme précisé dans le paragraphe 3.3, il ne faut pas que le micro-spectromètre dépasse la longueur de 160 mm (mécanique comprise). Dans le cas d'un module de 2000 Gauss, la longueur magnétique nécessaire diminue à 100 mm, ce qui devient mécaniquement réalisable.

Grâce à cette étude, on a donc dégagé les contraintes suivantes :

- Le module du champ magnétique doit être supérieur ou égale à 2000 G
- Le champ magnétique doit être uniforme sur une longueur supérieure ou égale à 100 mm.

Réalisation du faisceau d'ions carbone multichargés

2.6 Simulation des aimants du micro-spectromètre

Comme précisé lors de l'étude préliminaire, le micro-spectromètre est réalisé à partir d'aimants permanents. Pour cela, le logiciel RADIA est utilisé pour calculer le champ magnétique. Cette étude est très importante pour la suite : en effet, avoir un champ magnétique uniforme en tout point de l'espace (hypothèse utilisée au paragraphe 3.5) est purement théorique, le champ magnétique issu des aimants possédant des champs de fuites (aussi appelé effets de bords) dont on doit tenir compte. Dans ce paragraphe nous présentons les simulations effectuées pour dimensionner les aimants afin d'avoir un champ uniforme supérieur à 2000 Gauss sur une longueur de 100 mm.

2.6.1 RADIA

RADIA est un logiciel de calcul magnétique développé à l'ESRF [14-16]. L'application est interfacée via MATHEMATICA [17]. Il permet de calculer très rapidement (de quelques secondes à quelques dizaines de minutes) les champs magnétiques issus soit de bobines, soit d'aimants permanents avec ou sans éléments ferromagnétiques. Des études comparatives et expérimentales avec des logiciels de calcul magnétiques comme TOSCA [18] ont démontré que RADIA a une précision très suffisante pour notre cas d'étude (erreur relative inférieure à 5% par rapport aux autres codes).

2.6.2 Modélisation des aimants

Nous rappelons les besoins définis par les précédentes études :

- Le module du champ magnétique doit être supérieur ou égal à 2000 Gauss.
- Le champ magnétique doit être uniforme sur une distance d'au moins 100 mm.
- Le micro-spectromètre ne peut pas dépasser 160 mm (mécanique comprise) pour pouvoir être intégré au micro-implanteur actuel.
- Tout le faisceau doit être transmis

Pour des raisons de confidentialité, les dimensions exactes des aimants réalisés ne peuvent être fournis, ni les valeurs de son champ rémanent et coercitif. Cependant, la modélisation de ces aimants sous RADIA est représentée sur la Figure II. 14, et la Figure II. 15 montre le champ axial au centre du système.

Chapitre II

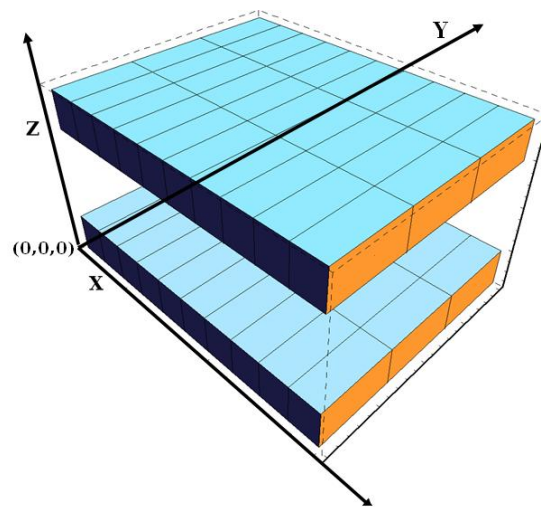


Figure II. 14 : Modélisation des aimants du micro-spectromètre sous RADIA

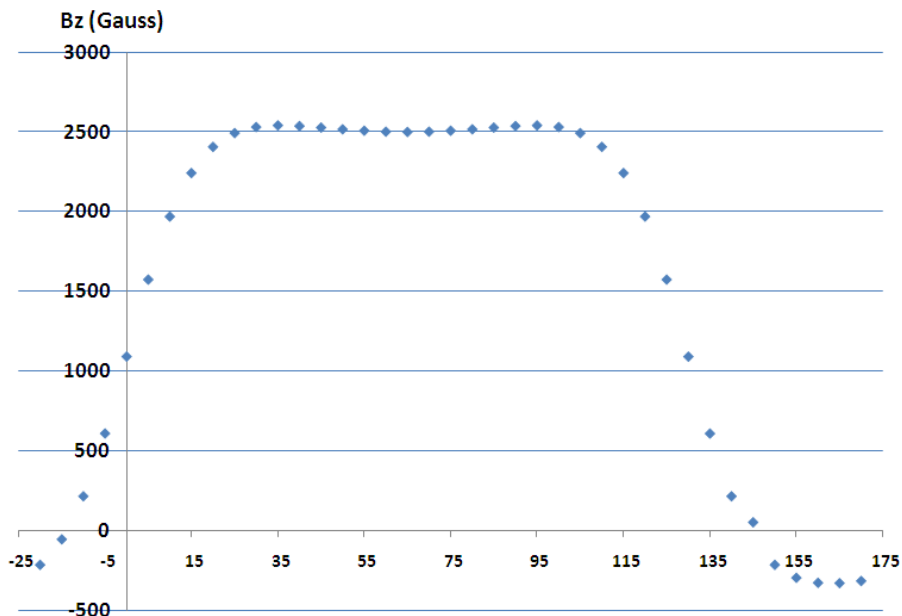


Figure II. 15 : Champ B_z sur l'axe central du micro-spectromètre

Les besoins évoqués préalablement sont donc satisfaits. On a réussi à obtenir une valeur de champ magnétique égal à 2500 Gauss sur une distance proche de 100mm. Il faut maintenant simuler à l'aide de logiciels spécifiques les trajectoires des ions au travers de ce champ magnétique. Pour cela, une carte de champ magnétique en trois dimensions est calculée à l'aide de RADIA pour y être injectée dans les logiciels de calculs de trajectoires des particules chargées, comme expliqué dans la publication [19].

Réalisation du faisceau d'ions carbone multichargés

2.7 Simulations des trajectoires des ions à travers le micro-spectromètre

Afin de finaliser l'étude du micro-spectromètre, il est nécessaire de simuler les trajectoires des ions à travers le champ magnétique du micro-spectromètre. Pour cela, la carte de champ magnétique 3D calculée par RADIA est injectée dans deux logiciels : SIMION 3D et CPO 3D.

2.7.1 Simulations sous SIMION 3D

2.7.1.1 SIMION 3D

SIMION 3D [20] est un logiciel de calcul de trajectoires tridimensionnelles de particules. Les calculs sont assez rapides et ce logiciel permet d'entrer une carte 3D de champ magnétique calculée avec un autre logiciel. Cependant le principal inconvénient est que la charge d'espace n'est pas réellement prise en compte : en effet, au lieu de résoudre l'équation de Poisson le logiciel utilise une formule approximative [21].

2.7.1.2 Simulations

La modélisation du micro-implanteur sous SIMION 3D est montrée à la Figure II. 16. La « table » représente la plaque de bridage des échantillons. Cependant ses dimensions correspondent aux amplitudes maximales balayées par cette dernière car celle-ci est placée sur deux tables XY pour permettre à l'échantillon d'être balayé par le faisceau et ainsi d'être traité de manière homogène. Le micro-accélérateur n'est pas représenté, mais ce dernier se situerait au-dessus de la céramique. L'avantage d'utiliser SIMION 3D est de pouvoir tester plusieurs configurations grâce au faible temps de calcul nécessaire (entre quelques minutes et une heure) et ainsi de pouvoir délimiter les performances du micro-spectromètre. Un paramètre a été principalement étudié : l'énergie des ions (de 10 à 50 keV par état de charge). Le diamètre du faisceau a été fixé à 30 mm en haut de la céramique.

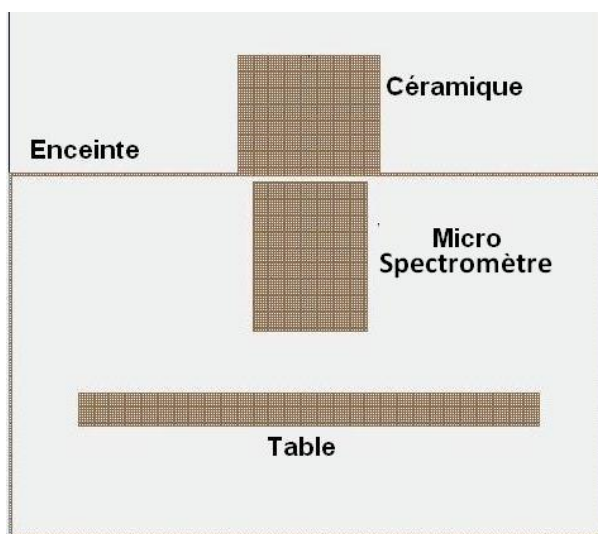


Figure II. 16 : Modélisation du micro-implanteur sous SIMION 3D

Chapitre II

Dans tous les cas, les ions sont distribués aléatoirement sur le diamètre du faisceau avec 5000 particules par type d'ions afin d'avoir une bonne statistique. Nous avons constaté expérimentalement que le faisceau a une divergence comprise entre 2° et 3°, par conséquent nous avons choisi un cas plus défavorable en appliquant un angle de divergence de 5° dans nos simulations. Deux exemples de simulations sont donnés à la Figure II. 17 ci-dessous :

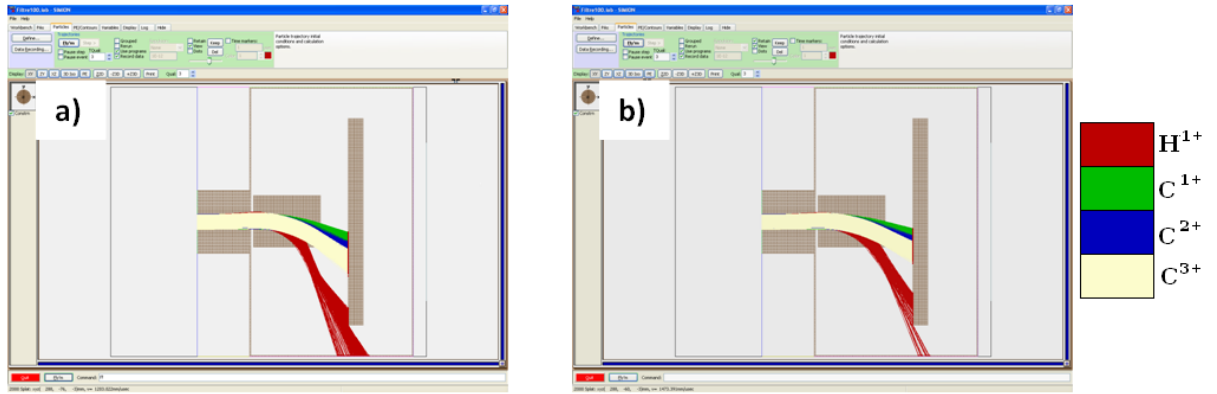


Figure II. 17 : Exemples de simulation sous SIMION pour une énergie de :
a) 30 keV par état de charge, b) 40 keV par état de charge.

Pour la suite de l'étude, il convient de définir la notion de « séparation » : cette dernière est la distance entre les ions H^{+} et les ions C^{3+} au niveau de la table. Il y a séparation, si la distance entre les axes des faisceaux H^{+} et C^{3+} est supérieure au diamètre du faisceau. Les résultats sont présentés sur la Figure II. 18. Les valeurs en dessous de 25 keV par état de charge ne sont pas représentées car en dessous de cette valeur le faisceau H^{+} est complètement dévié et sort de la « table » où est mesurée la séparation (Figure II. 16). Le micro-spectromètre permet donc de séparer les ions hydrogène des ions carbonés jusqu'à une énergie des ions de 50 keV par état de charge.

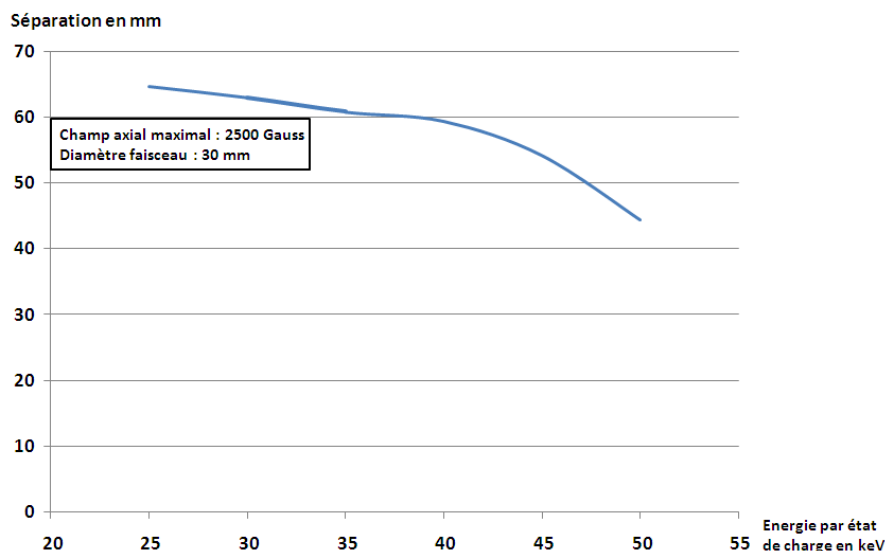


Figure II. 18 : « Séparation » en fonction de l'énergie des ions par état de charge pour un faisceau de diamètre 30 mm

Réalisation du faisceau d'ions carbone multichargés

2.7.1.3 Conclusion

Les simulations avec SIMION 3D sont concluantes. Le micro-spectromètre permet de séparer correctement les ions hydrogène des ions carbone jusqu'à des énergies de 50 keV. Cependant, le principal inconvénient est que la charge d'espace n'est pas réellement prise en compte dans ces simulations. Ceci peut induire des erreurs dans le cas de faisceaux de basse énergie à fort flux (plusieurs mA) comme dans notre cas. C'est pourquoi des simulations ont également été effectuées sous CPO 3D.

2.7.2 Simulations sous CPO 3D

2.7.2.1 CPO 3D

CPO 3D est un logiciel de calcul de trajectoire de particules. A la différence de SIMION 3D, CPO 3D permet de prendre en compte la charge d'espace avec une bonne précision [22]. Comme pour SIMION 3D, des cartes de champs magnétiques peuvent être utilisées. La charge d'espace est calculée par itérations successives [23] ce qui a pour conséquence d'augmenter fortement le temps de calcul. Le résultat obtenu est cependant bien plus précis que celui obtenu par SIMION 3D.

2.7.2.2 Conditions initiales

Les simulations dans SIMION 3D ont montré les performances du micro-spectromètre en fonction de l'énergie des ions. Les simulations étant assez longue (en moyenne cinquante heures), deux paramètres ont été fixés pour les simulations sous CPO 3D :

- l'énergie des ions : 45 keV par état de charge
- le diamètre du faisceau : 30 mm.

La charge d'espace étant prise en compte, les conditions initiales du faisceau sont très importantes dans CPO 3D, en particulier la distribution spatiale initiale des ions ainsi que l'intensité du faisceau.

Deux distributions spatiales des ions, sur le disque de diamètre 30 mm, ont été testées :

- Distribution aléatoire
- Distribution gaussienne

Deux intensités de faisceaux ont été étudiées :

- 5 mA (1 mA d'ions carbone pour 4 mA d'ions hydrogène).
- 8 mA (1.6 mA d'ions carbone pour 6.4 mA d'ions hydrogène).

Cependant, Il faut noter que la distribution réelle du faisceau n'est pas connue : pour cela il faudrait caractériser sur un banc de test le faisceau d'ions hydrogène et carbone pour connaître la distribution en état de charge des ions

Chapitre II

carbone ainsi que la forme du faisceau. Les cas étudiés ici représentent les cas défavorables pour la séparation avec le micro-spectromètre (énergie maximale, divergence importante, ..).

2.7.2.3 Simulations

La Figure II. 19 montre une simulation avec CPO 3D pour des ions ayant une énergie de 45 keV par état de charge, une intensité du faisceau d'ions de 8 mA et une distribution aléatoire des ions sur un disque de diamètre 30 mA. Cette simulation, qui représente le cas expérimental le plus défavorable possible, montre que le faisceau d'ions hydrogène est séparé du faisceau d'ions carbone avec une séparation de 30 mm. L'ensemble de ces simulations avec la charge d'espace a montré que la séparation est comprise entre 30 et 48 mm pour une énergie de 45 keV par état de charge alors qu'elle était de 54 mm lorsque nous avons simulé avec une énergie identique avec SIMION 3D sans l'effet de la charge d'espace.

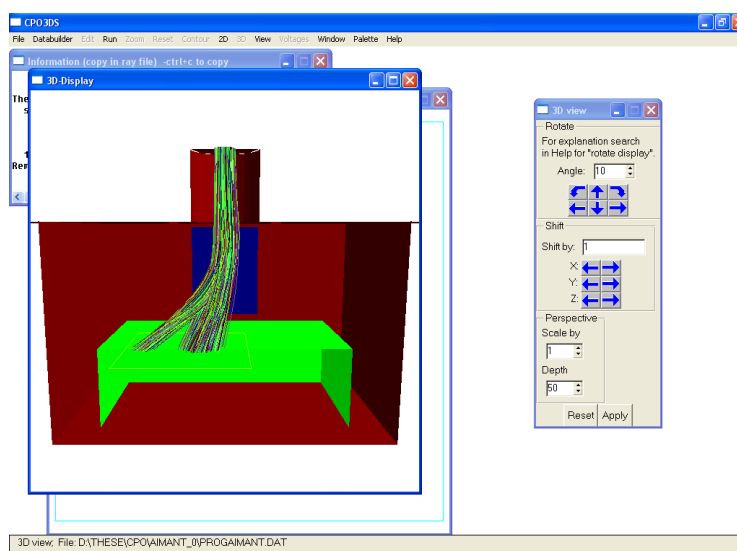


Figure II. 19 : Simulation du faisceau d'ions avec le micro-spectromètre pour un faisceau de 8 mA distribué aléatoirement sur un disque de diamètre 30 mm pour une énergie de 45 keV par état de charge

2.7.2.4 Conclusion

Les simulations avec CPO 3D sont concluantes. Le micro-spectromètre permet de séparer correctement les ions hydrogène des ions carbone quelle que soit leur distribution spatiale initiale avec des fort flux (plusieurs mA).

2.7.3 Conclusion des simulations des trajectoires de particules

Les simulations des trajectoires des ions à travers le micro-spectromètre ont été très probantes : nous avons montré que les ions hydrogène et les ions carbone multichargés pouvaient être séparés pour des flux importants (plusieurs mA) et jusqu'à des énergies de 50 keV par état de charge.

Réalisation du faisceau d'ions carbone multichargés

3. Test du micro-spectromètre

Après conception et réception du micro-spectromètre (Figure II. 20), il est important de faire une série de tests préliminaires avant de réaliser le faisceau d'ions carbone, en particulier de faire des mesures du champ magnétiques pour conforter nos modélisations.



Figure II. 20 : photo du micro-spectromètre

3.1 Confrontation entre les simulations et les mesures magnétiques

Les performances du micro-spectromètre reposent sur son champ magnétique : une série de mesure magnétique a été réalisée afin de connaître le champ magnétique réel. La Figure II. 21 montre la comparaison entre le champ magnétique axial calculé et celui qui a été mesuré. La différence est inférieure à 3 % sur l'ensemble des mesures effectuées.

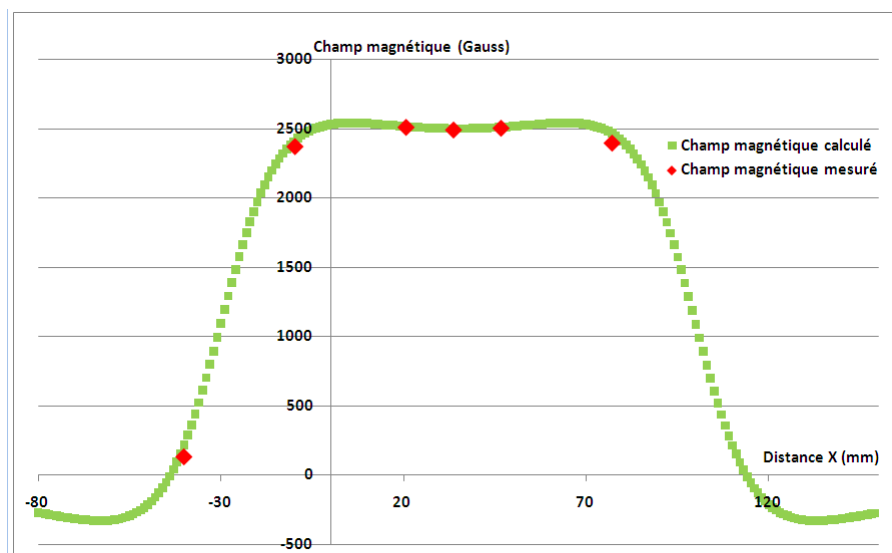


Figure II. 21 : Comparaison entre le champ magnétique axial calculé et mesuré

Chapitre II

3.2 Tests du micro-spectromètre

Le premier test avec le micro-spectromètre a été de réaliser une « marque faisceau » sur une plaque d'aluminium. Les tables de déplacement cinématiques sont restées centrées et immobiles pendant une heure sous le faisceau. Après le test, nous voyons une tache décentrée due au faisceau de carbone sur la plaque d'aluminium (Figure II. 22). Nous voyons la trace laissée par le faisceau d'hydrogène sur le bas de l'enceinte et la porte de l'enceinte Figure II. 23.

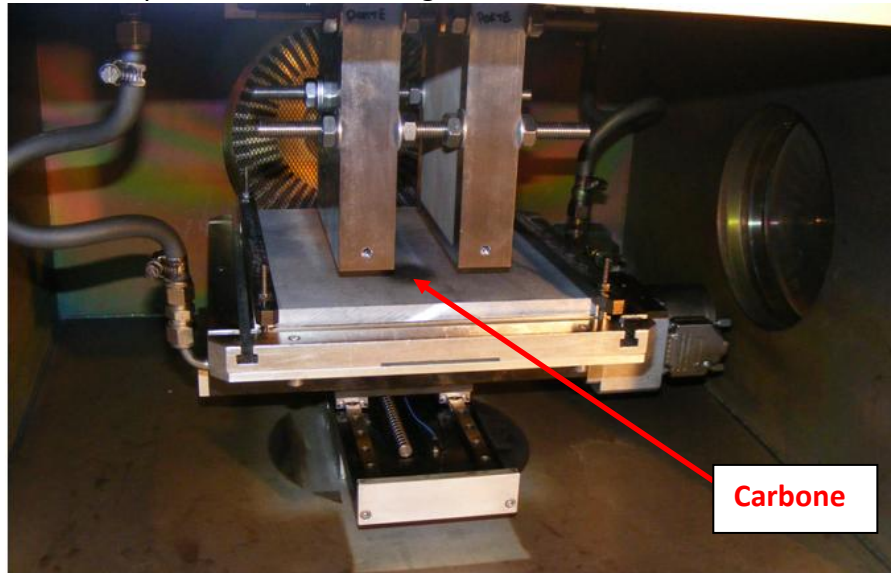


Figure II. 22 : Trace du faisceau de carbone



Figure II. 23 : Trace du faisceau d'hydrogène

Réalisation du faisceau d'ions carbone multichargés

3.3 Mesure du profil du faisceau d'ions carbone multichargés

Les mesures du profil sont réalisées à l'aide d'un fil de tungstène de $0.2\text{ }\mu\text{m}$ (Figure II. 24). Par intégration, nous pouvons alors remonter à la dose d'implantation. Les unités de ces mesures sont données en unités arbitraires (U.A.).

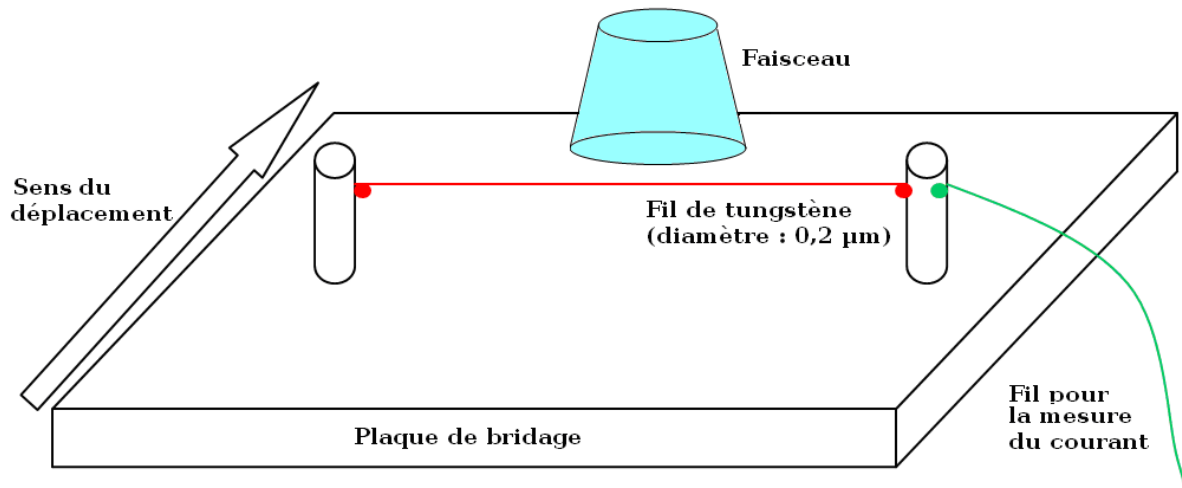


Figure II. 24 : schéma du dispositif expérimental

Les mesures ont été effectuées pour un faisceau avec une intensité de 7 U.A. pour une énergie des ions de 30 U.A. par état de charge (Figure II. 25). Ce profil nous montre que le faisceau de carbone obtenu est étalé sur 95 mm.

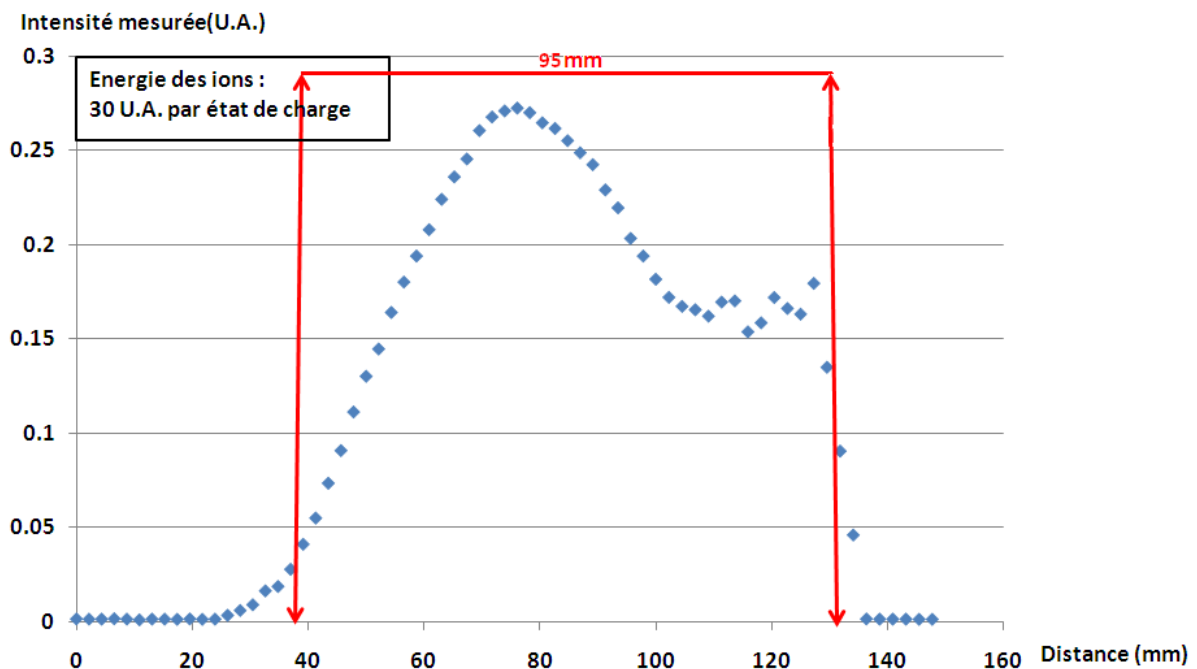


Figure II. 25 : Profil du faisceau de carbone

Chapitre II

3.4 Détermination de la fluence et de l'état de charge moyen.

Afin de calculer les doses d'implantation, il est important de remonter à la distribution en état de charge du faisceau d'ions et par conséquent à la fluence. Pour cela, nous nous sommes servis de la mesure du profil précédente (Figure II. 25) et des simulations que nous avons réalisées au paragraphe 2.7 à l'aide de SIMION 3D et CPO 3D (nous avons refait des simulations avec les six états de charges possibles du carbone). Ces simulations nous ont permis de trouver la distribution théorique de chacun des ions ainsi que de la forme globale du faisceau. A partir de ces données, nous avons reproduit le profil par quatre courbes correspondant aux quatre premiers états de charge du carbone.

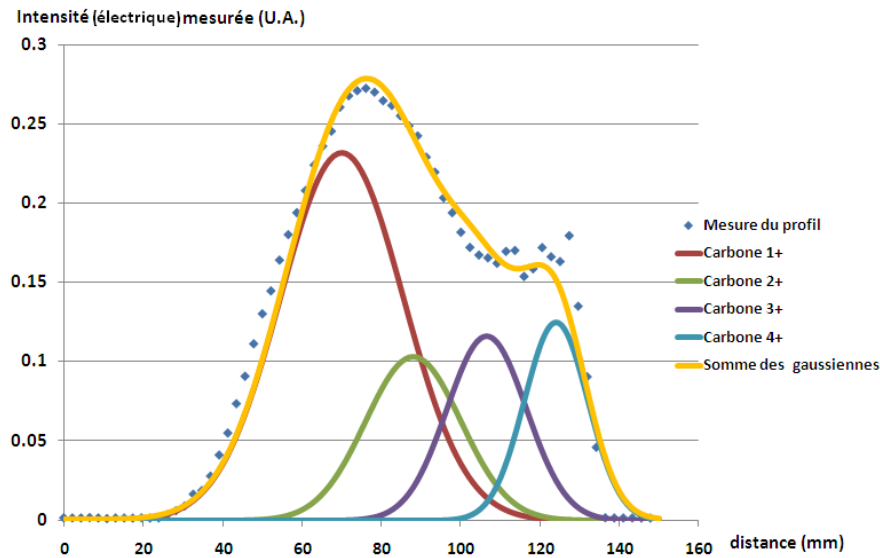


Figure II. 26 : Ajustement de la mesure du profil du faisceau de carbone

En intégrant chacune de ces courbes, nous avons l'intensité électrique relative du faisceau d'ions pour chacun des états de charge. La conversion de ces intensités électrique en intensité atomique (1 mA électrique de C^{4+} équivaut à 0.25 mA atomique de carbone) nous permet alors de déterminer à la fois l'état de charge moyen qui est de 1.45 et la fluence d'implantation. Le spectre de distribution des états de charge ainsi déterminé est montré sur la Figure II. 27. Comme évoqué au paragraphe 3.4, les ions majoritaires sont chargés une fois C^{1+} .

Réalisation du faisceau d'ions carbone multichargés

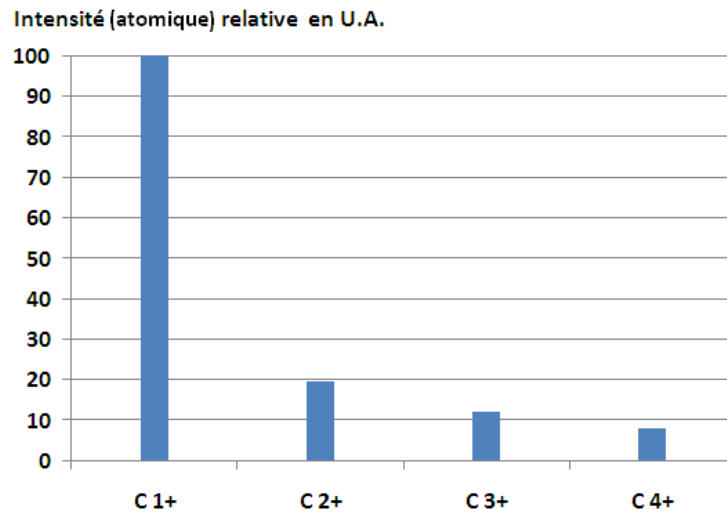


Figure II. 27 : Spectre de distribution en état de charge des ions carbone

3.5 Conclusion

Les tests expérimentaux du micro-spectromètre ont été concluants. Nous disposons donc maintenant d'un faisceau d'ions carbone et nous connaissons sa distribution en état de charge, ce qui nous permet de déterminer la fluence reçue par les échantillons.

4. Conclusion

Nous avons réussi dans le cadre de cette thèse à réaliser un faisceau d'ions carbone multichargés à l'aide d'un micro-spectromètre de masse compact. Tous les tests et calibrages nécessaires ont été effectués et nous pouvons maintenant réaliser l'implantation d'ions carbone dans le Ti-6Al-4V et étudier son effet sur les propriétés mécaniques du matériau et son influence sur la microstructure.

Chapitre II

5. Références bibliographique

- [1] **Cornet A., J.-P. Deville**, Physique et Ingénierie des surfaces, EDP Sciences (1998)
- [2] http://cimap.ensicaen.fr/IMG/pdf/Chap_2_Cours_dispositifs_experimentaux.pdf
- [3] **C. Pierret, L. Maunoury, J.Y. Pacquet, M.G. Saint-Laurent, O. Tuske**, A cheap and compact mass spectrometer for radioactive ions based on a Wien filter, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266 (2008) 4551–4555
- [4] http://www.colutron.com/download_files/catalog202001.pdf
- [5] http://www.rocler.qc.ca/pdubreui/masse/Ms1/spectro_masse1.html
- [6] **Omar KAMALOU**, Faisceau d'agrégats chargés sélectionnés en taille : Réalisation et premières expériences, thèse de doctorat, Université de Caen, 2007
- [7] <http://mpdoc.iutlan.univ-rennes1.fr/CHIMIE/SPECMAS/specmas3.htm>
- [8] **Simon THIBAUT**, Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés, Thèse de doctorat, Université de Caen, 2009
- [9] **Frédéric Guernalec, Denis Busardo**, Dispositif de nitruration par implantation ionique d'une pièce en alliage d'aluminium et procédé mettant en œuvre un tel dispositif, brevet n° FR2879625
- [10] **Richard Geller**, Electron Cyclotron Resonance Ion Sources and Ecr Plasmas, Institute of Physics Publishing (1996)
- [11] **J. Vámosi, S. Biri**, TrapCAD - program to model magnetic traps of charged particles, Computer Physics Communications 98 (1996) 215
- [12] <http://www.atomki.hu/atomki/Accelerators/ECR/>
- [13] **L. Maunoury, C. Pierret, S. Biri, J.Y. Pacquet**, Studies of the ECR plasma using the TrapCAD code, Plasma Sources Sci. Technol. 18 (2009) 015019 (7pp)
- [14] **P. Elleaume, O. Chubar, J. Chavanne**, Computing 3D Magnetic Field from Insertion Devices, proc. of the PAC97 Conference May 1997, p.3509-3511.
- [15] **O. Chubar, P. Elleaume, J. Chavanne**, A 3D Magnetostatics Computer Code for Insertion devices, SRI97 Conference August 1997, J. Synchrotron Rad. (1998). 5, 481-484
- [16] <http://www.esrf.eu/Accelerators/Groups/InsertionDevices/Software/Radia>

Réalisation du faisceau d'ions carbone multichargés

- [17] <http://www.wolfram.com>
- [18] <http://www.rcnp.osaka-u.ac.jp/~sakemi/OPERA/ref-3d.pdf>
- [19] **C. Pierret, L. Maunoury, S. Biri, J.Y. Pacquet, O. Tuske, O. Delferriere**, Preliminary results of the ion extraction simulations applied to the MONO1000 and SUPERSHyPIE electron cyclotron resonance ion sources, Review of Scientific Instruments 79, 02B703 (2008)
- [20] <http://www.sisweb.com/simion.htm>
- [21] http://simion.com/info/Space_Charge.html
- [22] **K. Hanke, S. Heising, G. Probert, R. Scrivens**, Comparison of simulation codes for the beam dynamics of low-energy ions, Rev. Sci. Instrum. 73, 783 (2002)
- [23] <http://simion.com/cpo/bem.html>

Chapitre II

Troisième partie

**Matériau étudié et techniques
expérimentales**

Chapitre III

1. Description du matériau étudié et des conditions d'implantation

Dans ce chapitre, le matériau étudié, les conditions d'implantation et les techniques de caractérisation utilisées vont être décrits.

1.1 Présentation du Ti-6Al-4V

Le titane et ses alliages sont utilisés dans de nombreuses industries comme l'aéronautique et les industries chimique et biomédicale. Ceci est dû au fait qu'ils possèdent des qualités particulières telles qu'une excellente résistance à la corrosion, une température de fusion élevée, une masse volumique modérée comprise entre celle de l'aluminium et celle de l'acier, une haute résistance spécifique (rapport résistance mécanique/masse volumique) ainsi qu'une très bonne biocompatibilité. Cependant ils présentent des faiblesses tribologiques qui justifient l'ajout d'éléments extérieurs tel que l'azote ou le carbone.

1.2.1 Le titane et ses alliages

Le titane est l'élément chimique de numéro atomique 22 et de symbole Ti. On trouve cet élément dans de nombreux minerais dont ses principales formes sont le rutile (TiO_2) et l'ilménite (FeTiO_3).

Le titane pur est le siège d'une transformation allotropique de type martensitique. Il possède une structure hexagonale compacte ($a = 0,295\text{nm}$; $c = 0,468\text{ nm}$: $c/a = 1,633$) en dessous de 882°C et est appelée $\alpha\text{-Ti}$. Au-delà de cette température, la structure est cubique centrée ($a = 0,332\text{ nm}$) et est appelée $\beta\text{-Ti}$ (Figure III. 1) [1]. Ses principales propriétés sont présentées dans le Tableau III. 1. La température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ est appelée « transus β » et cette température diffère selon les éléments composant l'alliage.

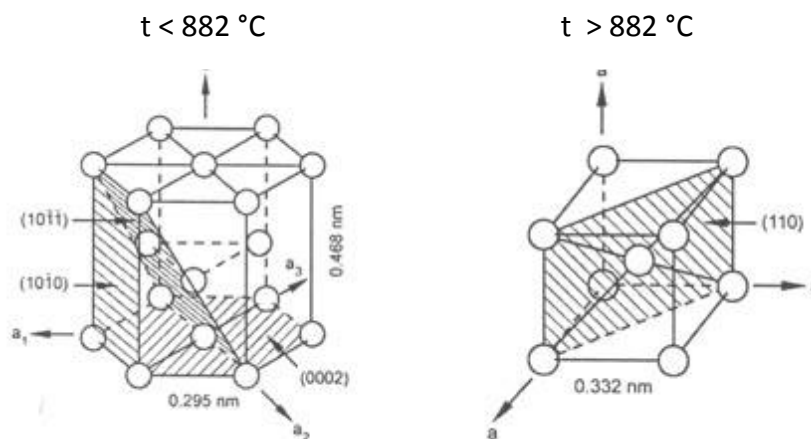


Figure III. 1 : Mailles élémentaires du titane

Matériau étudié et techniques expérimentales

Propriétés atomiques		
numéro atomique	22	
Rayon atomique	140 pm	
Masse molaire	47.8 g/mole	
Structure cristalline	< 882 °C	> 882 °C
	h.c.	c.c.
Paramètres de maille	a = 0.295nm, c = 0.468 nm	a = 0.332 nm

Propriétés physiques	
Masse Volumique	4517 kg / m ³
Température de Fusion	1668 °C
Chaleur massique	520 J / (kg.K)
Conductivité thermique	21.9 W / (m.K)

Tableau III. 1 : Principales propriétés du titane

1.2.2 Les alliages de titane

Dans les alliages de titane, les éléments additionnels exercent une influence sur la stabilité des phases α et β [2]. On distingue en général :

- les éléments alphagènes qui stabilisent la phase α et ont pour effet d'augmenter le transus β , par exemple Al, O, C et N
- les éléments bêtagènes qui stabilisent la phase β et ont pour effet de diminuer le transus β . Ils peuvent être :
 - isomorphes (V, Mo, Nb, Ta) et ont alors une grande solubilité dans le titane
 - eutectoïdes (Fe, Cr, Mn, Si...) et ont une solubilité limitée dans le titane (tendance à former des composés intermétalliques)
- les éléments neutres, par exemple Sn, Zr qui n'ont pas d'influence sur les phases α et β du Ti

Selon leur nature ces éléments additionnels tendront à former des solutions solides d'insertion ou de substitution.

On peut classer les alliages de titane en trois grandes familles selon leur proportion de phase α et β retenue à température ambiante :

- Les alliages α :
Les alliages α contiennent des éléments alphagènes ou neutres et sont exclusivement constitué de phase α .
- Les alliages β :
Ces alliages contiennent des éléments bêtagènes. On parle d'alliage β -métastable lorsque la phase β est conservée à température ambiante à

Chapitre III

l'aide d'une trempe. On parle d'alliage β -stable lorsque la phase β est conservée après un refroidissement lent. Ces alliages possèdent une bonne aptitude au travail à froid. Cependant ils sont coûteux, ont une densité en général supérieure et ont une faible tenue à la fatigue pour les sections larges.

- Les alliages $\alpha + \beta$:
Ce sont les alliages les plus utilisés. On peut en général leur appliquer des traitements thermiques et modifier largement leur microstructure.

L'alliage de titane de grade 5, aussi connu sous le nom de Ti-6Al-4V est l'alliage de titane le plus utilisé. Il possède les mêmes propriétés thermiques que le titane pur. Il s'agit d'un alliage $\alpha + \beta$ (mais majoritairement α) et est composé par sa masse de 90 % de Titane, 6 % d'Aluminium, 4 % de Vanadium et d'au maximum 0.25% de Fer et 0.2% d'oxygène. Le « transus » β de cet alliage est 1000°C. Son principal inconvénient est son coefficient de friction élevé. Afin de pallier cet inconvénient, l'implantation ionique a déjà été utilisée, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1.

Cet alliage étant le plus utilisé, il est donc l'alliage étudié dans le cadre de la thèse. Celle-ci étant du type CIFRE, il y a derrière des enjeux économiques. Une des conséquences est la priorité mise sur l'étude des performances tribologiques avec le nouveau traitement Hardion+.

1.2 Fluences réalisées avec le nouveau procédé Hardion+

Par souci de confidentialité les fluences ainsi que l'énergie des ions seront exprimées en unité arbitraire (U.A.). Toutes les implantations se font à l'énergie de 30 U.A. par état de charge.

1.2.1 Implantation de carbone

Les implantations de carbone ont été faites en utilisant le micro-spectromètre de masse. Les ions ont donc un angle de déviation, compris entre 13 et 17° selon nos simulations précédentes, lors de leur implantation. Les échantillons sont refroidis et balayés par le faisceau afin d'homogénéiser les surfaces traitées.

Le taux de pulvérisation et le profil d'implantation sont calculés, à l'aide de S.R.I.M. 2008 [3], pour chacun des ions carbone avec un angle initial de 15°. Le taux de pulvérisation de titane pour des ions carbone avec une énergie de 30 U.A par état de charge est compris entre 0.18 et 0.36 atomes par ions carbone incident. Le profil d'implantation du faisceau d'ions carbone multichargés est la somme des profils d'implantation de chaque ion en respectant la distribution en état de charge calculée au chapitre précédent. Un exemple de ce profil est donné sur la Figure III. 2.

Matériau étudié et techniques expérimentales

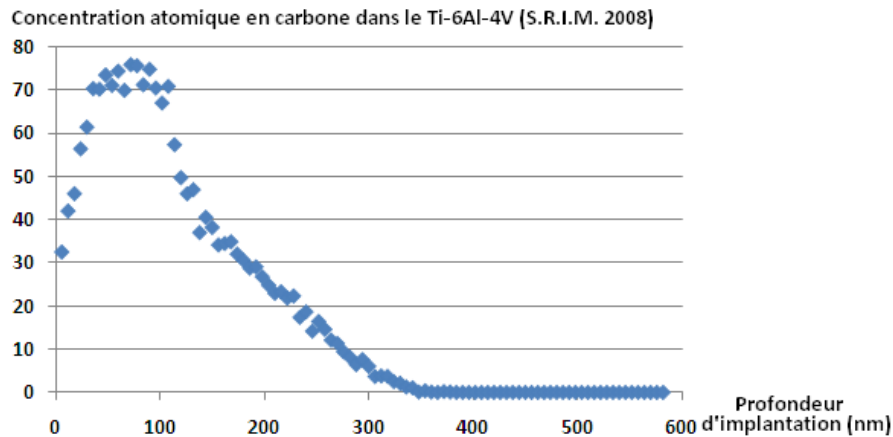


Figure III. 2 : Exemple de profil d'implantation des ions carbone multichargés (état de charge moyen de 1.5) dans du Ti-6Al-4V

La Figure III. 3 montre les concentrations atomiques maximales en fonction de la fluence calculées à l'aide de S.R.I.M. 2008 [3] pour des ions carbone avec un angle initial de 15° (concentration au pic d'implantation).

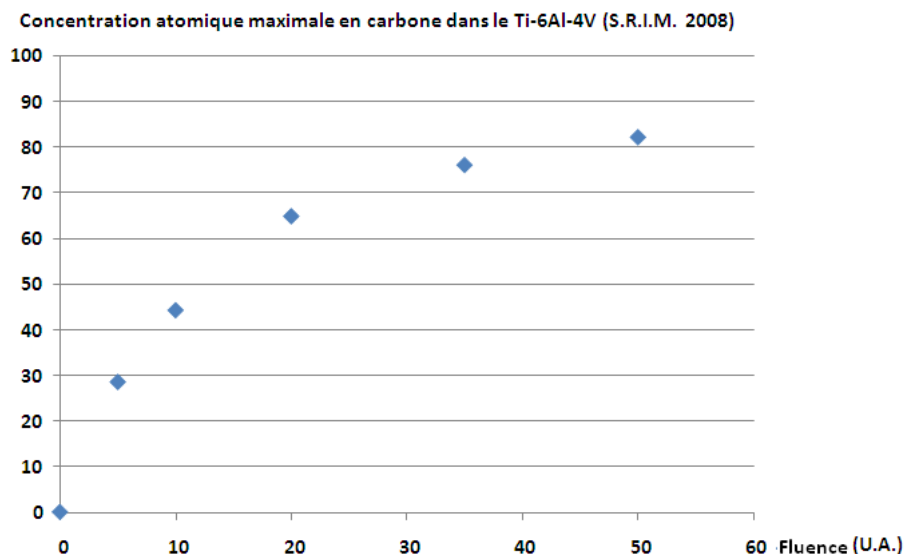


Figure III. 3 : Concentration atomique maximale en carbone en fonction de la fluence

1.2.2 Implantation simultanée d'ions carbone et oxygène

Les implantations de ces ions se font simultanément et au travers du micro-spectromètre de masse afin d'avoir un angle équivalent avec l'implantation des ions carbone seul. L'échantillon est refroidi et balayé afin d'homogénéiser les surfaces traitées.

La Figure III. 4 représente un profil d'implantation des ions carbone et oxygène multichargés déterminé à l'aide de S.R.I.M. 2008. Nous avons supposé que les ions oxygène avaient une distribution en état de charge similaire à celle des ions carbone et que la quantité des ions carbone était deux fois plus importante que celle des ions oxygène.

Chapitre III

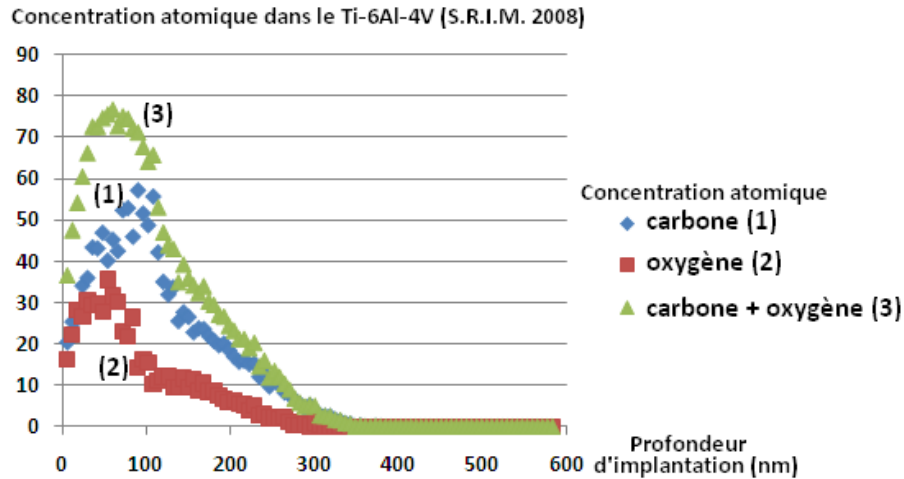


Figure III. 4 : Exemple de profil d'implantation des ions carbone et oxygène multichargés dans du Ti-6Al-4V

Tous les échantillons étant refroidi pendant l'implantation, les températures restent inférieures à 100 °C ce qui limite le processus de diffusion à la surface ou en volume des échantillons implantés.

1.3 Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés dans la thèse sont des échantillons de Ti-6Al-4V commercial. Leurs dimensions sont de 18 x 18 x 5 mm³. Ces dimensions ont été choisies principalement par les contraintes dimensionnelles requises pour les tests tribologiques et ils ont été découpés ensuite pour les autres analyses.

Avant de les introduire dans le micro-implanteur, les échantillons ont été soumis à un polissage mécanique au carbure de silicium jusqu'à un papier 4000 (grains compris entre 3 et 10 µm) puis avec une solution d'oxyde de silice jusqu'à obtention d'une surface de type miroir. Les échantillons sont ensuite nettoyés dans un bac à ultrasons avec de l'éthanol puis séchés à l'air. Le principal inconvénient de cette méthode de polissage est l'écrouissage de la surface.

2. Moyens de caractérisations

2.1 La spectrométrie des ions rétrodiffusés RBS

2.1.1 Principe

La technique d'analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) est basée sur la diffusion élastique d'une particule sur un noyau cible. Le matériau à analyser est bombardé par un faisceau d'ions légers, le plus souvent $^1\text{H}^+$ ou $^4\text{He}^+$, accélérés entre 0.6 et 3.5 MeV. Une partie de ces particules incidentes est diffusée élastiquement vers l'arrière par les atomes proches de la surface de l'échantillon. Les autres particules pénètrent dans le matériau, perdent une partie de leur énergie

Matériau étudié et techniques expérimentales

cinétique par interactions avec le nuage électronique des atomes rencontrés, puis peuvent être rétrodiffusées à leur tour sur les noyaux des atomes présents à différentes profondeurs dans l'échantillon (Figure III. 5) avant de ressortir éventuellement du matériau et d'être détectés.

Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permettent de décrire la cinématique de cette interaction et de relier l'énergie initiale de la particule incidente à l'énergie cinétique de cette même particule après diffusion sur un noyau cible en surface de l'échantillon analysé [4]. L'énergie cinétique après diffusion en surface E_c est égale au produit du facteur cinématique K par l'énergie de la particule incidente E_0 :

$$E_c = K E_0$$

$$\text{avec } K = \left(\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right)^2$$

où :

- m_1 et m_2 sont respectivement la masse de la particule incidente et de l'atome cible,
- θ l'angle de diffusion.

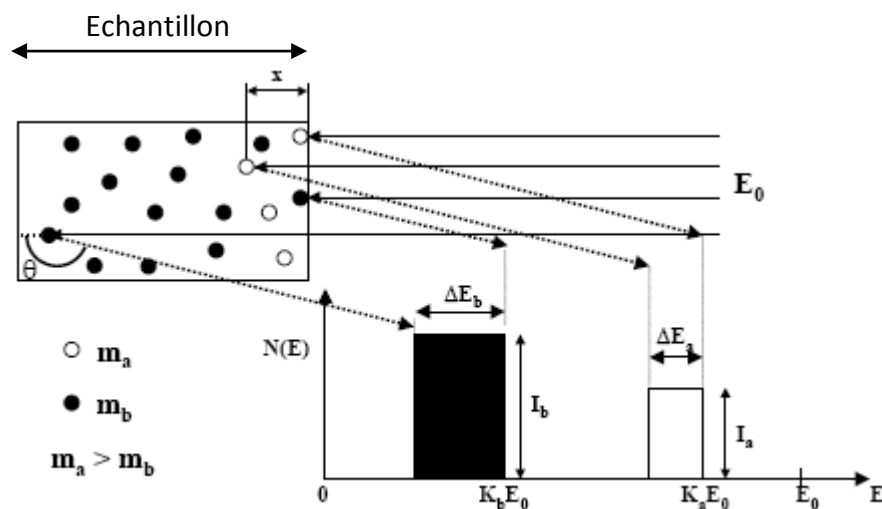


Figure III. 5 : Schéma de principe d'une mesure RBS pour un matériau composé de deux éléments [5]

Le spectre est obtenu en enregistrant, pour une énergie des particules incidentes E_0 la distribution en énergie de celles qui ont été rétrodiffusées élastiquement selon l'angle θ . L'analyse en énergie permet d'avoir trois types d'informations : l'identification des atomes de la cible (le facteur cinématique K ne dépend que de la masse de l'atome cible), l'évaluation de leur position en profondeur (la perte d'énergie des ions est fonction de la profondeur de la couche) et la détermination de leurs concentrations respectives (par les intensités relatives des pics).

Chapitre III

2.1.2 Conditions expérimentales

Les mesures sont effectuées à l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes (InESS, Strasbourg). Le faisceau d' He^+ incident a une énergie de 2 MeV et une intensité de 20 nA. Le schéma de la disposition de l'échantillon par rapport au détecteur et au faisceau incident est donné :

- Figure III. 6 dans le cas des échantillons implanté au carbone.
- Figure III. 7 dans le cas de l'implantation simultanée au carbone et à l'oxygène.

L'angle de diffusion Rutherford est de 160° . Les spectres sont ensuite analysés par le logiciel SAM "Simulation for Analysis of Materials" [6]. Ce dernier est un programme de simulations de données RBS à partir de conditions expérimentales et de la composition de l'échantillon. Ce programme est un programme interne au laboratoire InESS et toutes les exploitations des spectres sont effectuées au sein de ce laboratoire.

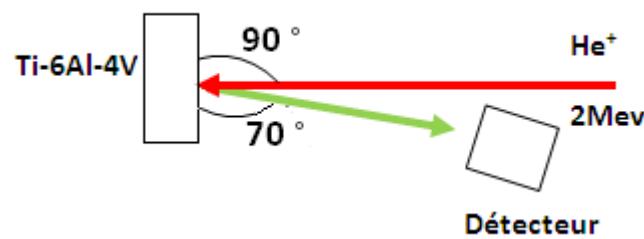


Figure III. 6 : Schéma de la disposition de l'échantillon implanté au carbone lors de l'analyse RBS

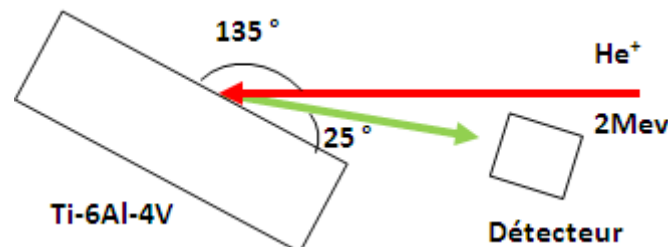


Figure III. 7 : Schéma de la disposition de l'échantillon implanté à l'oxygène et au carbone lors de l'analyse RBS

2.1.3 Mesure d'un échantillon non irradié

Le spectre expérimental et le spectre simulé sont représentés sur la Figure III. 8. Nous détectons, par l'analyse du spectre RBS, une oxydation en surface d'environ 20 nm. Cette couche a pu se former lors du polissage mécanique.

Matériau étudié et techniques expérimentales

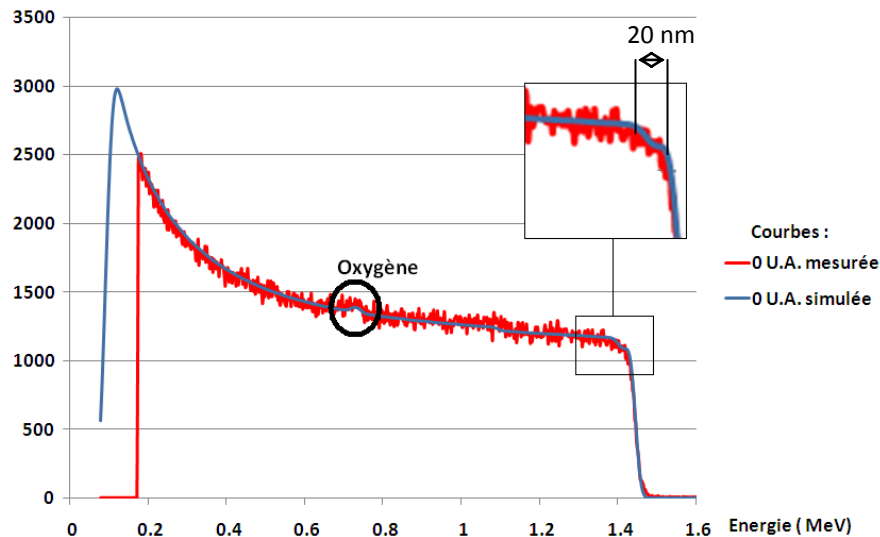


Figure III. 8 : Analyse RBS de l'échantillon de Ti-6Al-4V avant irradiation

2.2 Spectrométrie Raman

2.2.1 Principe

La spectroscopie Raman étudie les transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. La spectroscopie Raman est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre les atomes, mais la nature différente du processus d'interaction fait que certaines vibrations ne sont pas actives pour les deux spectroscopies (Figure III. 9) [5]. Lorsqu'un composé est soumis à un rayonnement monochromatique, des photons peuvent être diffusés inélastiquement avec une légère perte d'énergie. Cette perte d'énergie est à l'origine de la création (processus Stokes) ou de la destruction (processus anti-Stokes) de vibrations dans l'échantillon étudié.

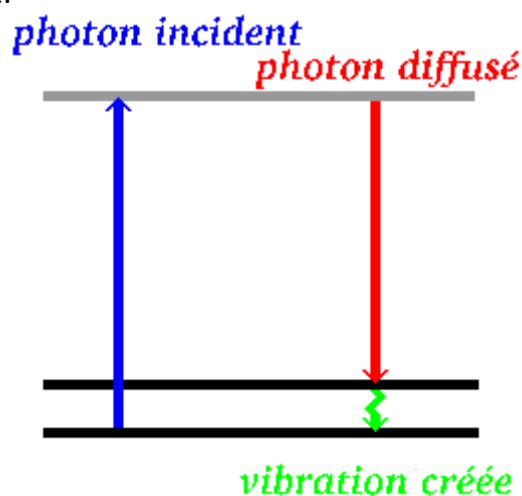


Figure III. 9 : Principe de la spectroscopie Raman : création d'un photon diffusé et d'un phonon (processus Stokes) dans l'échantillon étudié [7].

Chapitre III

C'est une technique non destructive qui permet l'analyse de la structure du matériau ou de sa composition moléculaire. Elle présente les avantages d'être rapide, non destructive et sans contact. Il existe cependant deux inconvénients : la diffusion Raman est un effet de faible intensité donc difficilement détectable. De plus, un phénomène de désexcitation par fluorescence peut se produire et rendre sa détection encore plus laborieuse à mesurer [7]. En outre, tous les états de la matière, même amorphe ou mal cristallisée, lui sont accessibles, mais aucun pic actif du carbure de titane n'est connu [8].

Cependant dans tous les cas où du carbone est implantée ou un dépôt de carbone est réalisé, deux pics apparaissent [7, 9] : vers $1330\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ et vers $1530\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ (Figure III. 10).

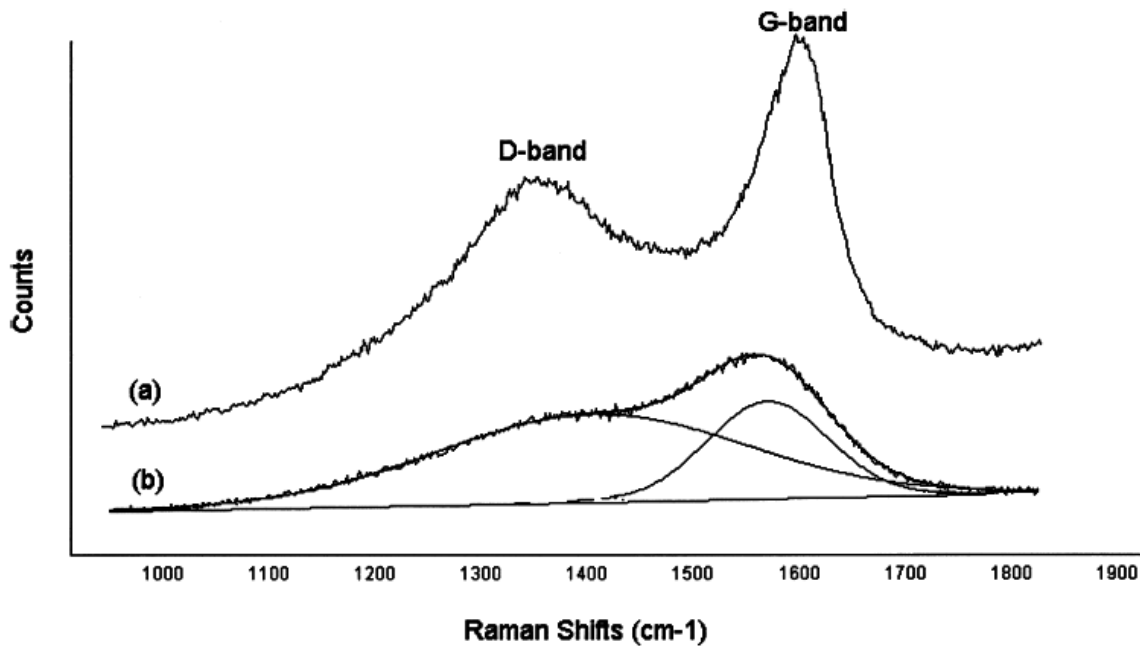


Figure III. 10 : Spectre Raman typique de : (a) nano-cristaux de graphite, (b) de carbone amorphe d'après Zhang & al [9]

Le premier pic est nommé « RAMAN D PEAK » et est attribué au carbone désordonné ou amorphe (liaisons sp^3). Le second pic est nommé « RAMAN G PEAK » et est attribué quant à lui aux liaisons graphitiques (liaisons sp^2) [7-10].

Sánchez-López & al ont montré que les intensités de ces pics sont corrélées avec l'amélioration tribologique de l'échantillon [8]. L'évolution, après une implantation d'ions, du rapport I_D sur I_G de ces deux intensités a aussi observé [11-12].

2.2.2 Conditions expérimentales et mesure d'un échantillon non irradié

Les mesures sont réalisées sur un spectromètre Raman de type « Horiba Jobin Yvon ». Un laser vert (532.1 nm) utilisé délivre une puissance d'environ 100 mW mais la puissance du faisceau est d'environ 40 mW sur les échantillons. On dispose de plusieurs filtres pour atténuer la puissance du faisceau et ainsi éviter des effets

Matériau étudié et techniques expérimentales

thermiques localisés comme la graphitisation de la surface dans le cas d'une surface présentant des atomes de carbone [7].

Après avoir effectué des pré-tests sur un échantillon non irradié en variant la puissance du laser sur l'échantillon (Figure III. 11), nous n'observons que quelques pics localisés à 137 cm^{-1} et à 203 cm^{-1} de relativement faible intensité pour une puissance du laser sur échantillon de 20 mW. Ces deux pics sont proches de ceux observés pour du TiO_2 sous forme anatase respectivement à 143 cm^{-1} et à 199 cm^{-1} [12-13]. Cela est cohérent avec la présence d'oxygène sur 18 nm trouvée lors de l'analyse RBS. Cependant, ces pics ont sûrement été révélés par échauffement local : soit à partir de l'oxygène en solution solide à la surface de l'échantillon (présence d'oxygène détectée lors de l'analyse RBS), soit le TiO_2 s'est formé avec le dioxygène présent dans l'air.

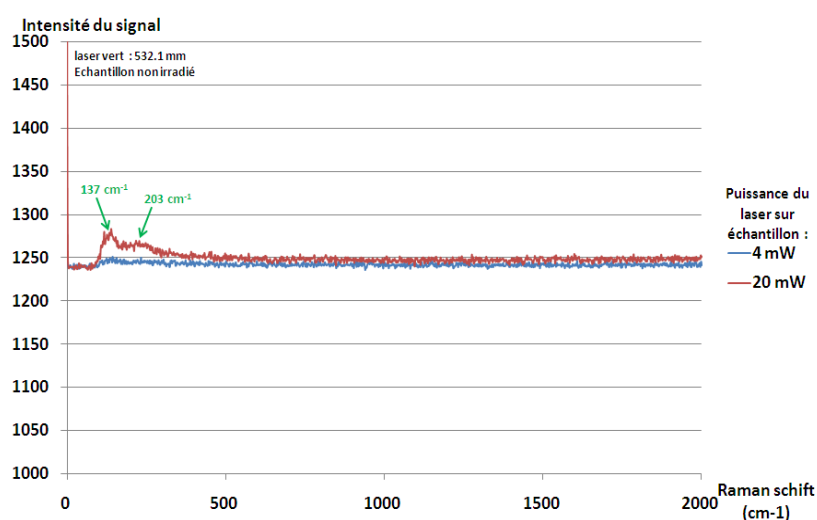


Figure III. 11 : Spectre RAMAN en fonction de la puissance du laser pour un échantillon non irradié

Nous avons réalisé principalement nos mesures avec une puissance comprise entre 4 et 20 mW sur échantillon, l'augmentation de la puissance permet de mieux détecter les pics mais il faut être attentif aux éventuels échauffements thermiques à la surface de l'échantillon. Toutes les mesures sont faites avec un temps d'acquisition de 5 secondes par pas et chaque mesure est répétée 5 fois.

2.3 Diffraction des rayons X en incidence rasante

2.3.1 Principe

La diffraction des rayons X est un outil efficace pour étudier de façon non destructive la structure cristallographique de matériaux, de poudre, de monocristaux, voire de couches minces [14]. Selon l'angle d'incidence, cette technique permet l'étude de couches superficielles d'épaisseurs variables (de quelques centaines de nm à plusieurs μm) selon le matériau étudié. En envoyant des rayons X sur une cible, ces derniers sont diffusés par chacun des atomes de la cible (Figure III. 12). Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux : si les atomes sont ordonnés, alors ces interférences

Chapitre III

vont être constructrices dans certaines directions et destructrices dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.

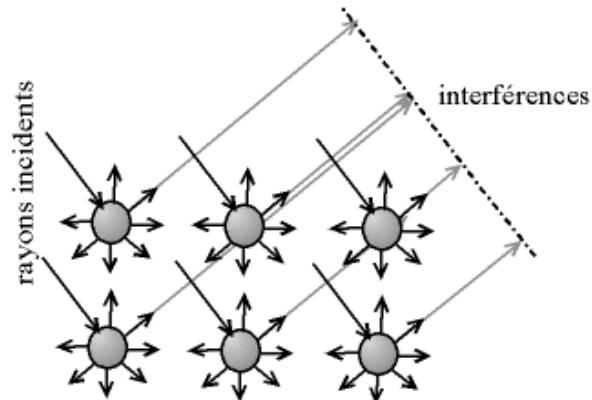


Figure III. 12 : Phénomène de diffraction sur les atomes [15]

Donc, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructrices), ce sont les pics du diffractogramme : ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayons X, c'est la ligne de fond du signal. Lorsque les interférences sont constructrices, la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Où d_{hkl} est la distance séparant deux plans orientés $\{hkl\}$ appelée distance interréticulaire
 λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée
 θ est l'angle de diffraction des rayons X
 n est l'ordre de diffraction (nombre entier)

On peut ainsi, en connaissant la position des pics du diffractogramme, identifier les différentes phases cristallines présentes dans la cible.

Les analyses réalisées dans cette étude ont été réalisées en incidence rasante (faible valeur de ω) (Figure III. 13). Cela permet de sonder une profondeur bien définie de la couche.

Matériau étudié et techniques expérimentales

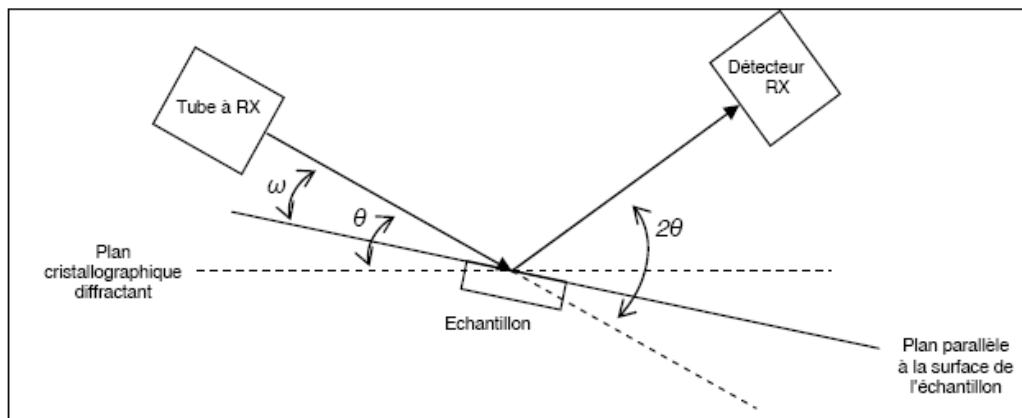


Figure III. 13 : Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte [16]

2.3.2 Conditions expérimentales

Nous avons utilisé le diffractomètre ALIX. Il s'agit d'un diffractomètre Bruker D8 Advance dont les principales caractéristiques sont listées ci-après :

- Une anticathode en cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$)
- Une optique primaire composée :
 - d'un miroir de Göbel 40 mm (permettant d'avoir un faisceau parallèle et intense)
 - de fente d'éclairement (anti-divergence) 2 X 2 mm
 - de fente de Sollers (antidivergence) 1.5°
- Une optique secondaire composée :
 - de fentes de Sollers radiales
 - d'un détecteur multicanal rapide à ionisation de gaz Vantec, ce détecteur couvre un angle de 10°

Les mesures sont effectuées en incidence rasante pour des angles de 1°, 0.7° et 0.5°. Le pas a été fixé à 0.031° pour des temps de comptage de 5 secondes par pas (pour les trois angles) et de 15 secondes (pour l'angle de 1°). La majeure partie des mesures ont été faites pour des valeurs 2θ comprises entre 20° et 80°. La Figure III. 14 présente la profondeur analysée en fonction de l'angle d'incidence dans le cas du titane. Les épaisseurs analysées sont donc comprises entre 180 et 450 nm, donc supérieures à l'épaisseur d'implantation estimée à environ 150 nm.

Chapitre III

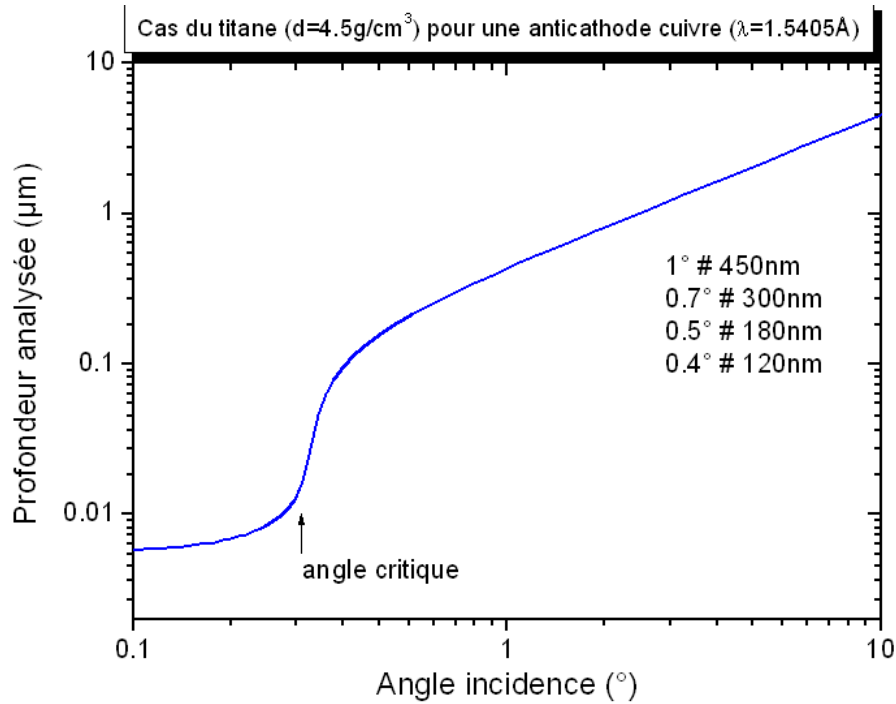


Figure III. 14 : Profondeur de la couche analysée en fonction de l'angle d'incidence dans le cas du titane

2.3.3 Mesure d'un échantillon non irradié

Le diagramme de diffraction de l'échantillon non irradié est représenté sur la Figure III. 15. Nous ne retrouvons que les pics caractéristiques du titane en phase α , aucun pic correspondant à des phases oxydées (TiO , TiO_2 ,...) n'est observé.

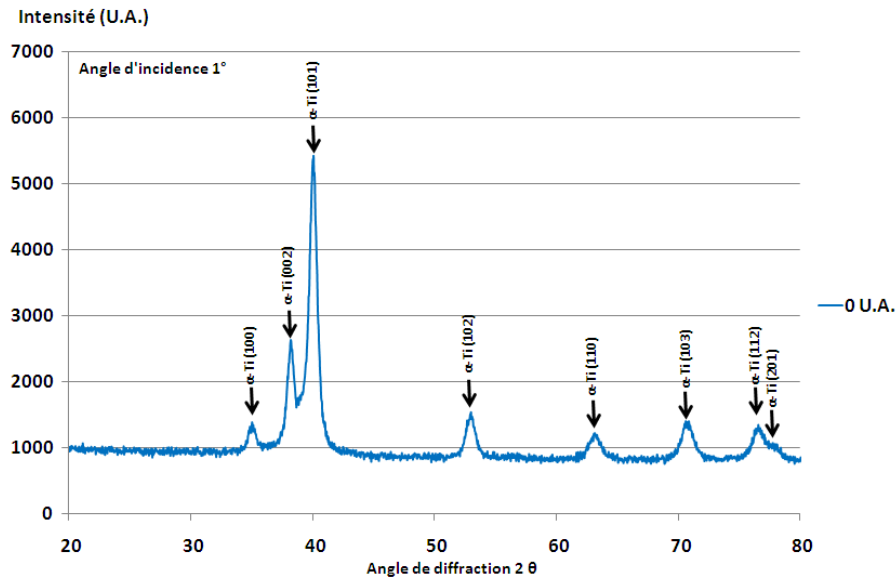


Figure III. 15 : Spectre de diffraction pour l'échantillon non irradié

Afin de calculer les paramètres de mailles, nous utilisons le logiciel « celref » [17]. Les paramètres de maille ainsi calculé pour l'échantillon non irradié sont résumés dans le tableau ci-dessous pour un angle d'incidence des rayons X de 0.5° .

Matériau étudié et techniques expérimentales

	théorie	échantillon non irradié 0.5°
a = (en Å)	2.9505	2.95
c = (en Å)	4.6826	4.69

Tableau III. 2 : Paramètres de maille d'un échantillon de Ti-6Al-4V poli, non irradié

Les valeurs trouvées sont légèrement différentes des valeurs théoriques, en particulier pour le paramètre de maille c. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous avons un alliage de titane et non du titane pur.

2.4 Microscopie Electronique en Transmission

2.4.1 Principe

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission (MET) est similaire à celui d'un microscope optique aux différences près que dans le cas du MET des électrons sont utilisés à la place des photons et que les lentilles sont des lentilles magnétiques. Les électrons incidents ont en général une énergie de quelques centaines de keV ce qui leur donne une longueur d'onde de quelques pm, capable donc de sonder la structure atomique des matériaux.

Le microscope est composé de plusieurs éléments, comme indiqué dans la Figure III. 16.

Chapitre III

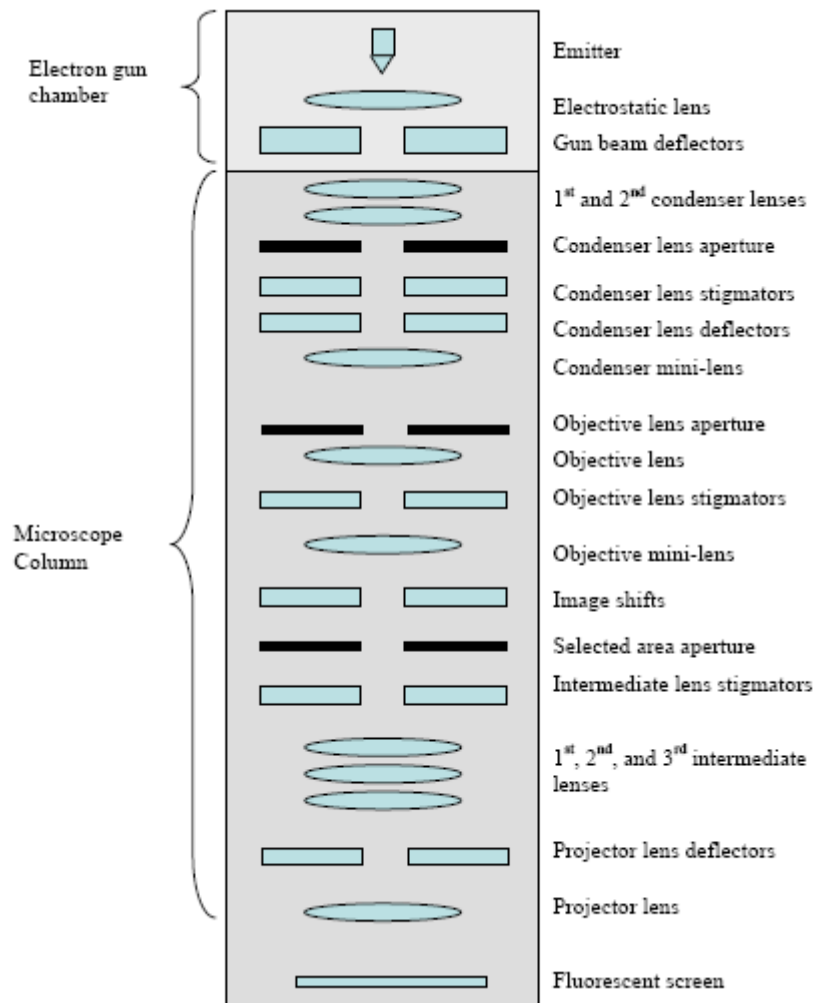


Figure III. 16 : Schéma d'un microscope électronique en transmission [18]

La production d'électrons est réalisée avec un canon à électrons, constitué d'une pointe en LaB₆ ou un canon à émission de champ. Une série de lentilles permet de focaliser le faisceau qui va illuminer l'échantillon. Après la lentille objectif, il y a des lentilles chargées de former l'image sur un écran fluorescent. Un système d'acquisition d'images : écran fluorescent, caméra CCD et films photographiques permet d'enregistrer les images. Une des lentilles les plus importantes est la lentille objectif, qui est celle qui donne la première image agrandie (plan image de la lentille objectif) ou le diagramme de diffraction (plan focal de la lentille objectif). De ses performances dépendent celles du microscope entier [19].

Un diaphragme placé au niveau de la lentille objectif permet de sélectionner une partie des faisceaux transmis ou diffractés. Il est alors possible, en centrant le diaphragme sur le faisceau transmis, d'observer un échantillon avec des électrons n'ayant pas interagi avec celui-ci. Cette technique s'appelle la technique du champ clair. Celle-ci permet de mettre en évidence la présence de défauts cristallins comme les dislocations mais permet surtout de faire apparaître un contraste. La technique du champ sombre consiste à utiliser un faisceau diffracté. Dans le cas d'un échantillon présentant une fine cristallisation non-orientée, les clichés de diffractions sont constitués de cercles concentriques assez fins et parfois ponctués. La sélection

Matériau étudié et techniques expérimentales

par le diaphragme d'objectif d'une partie de ces cercles permet alors de faire des images de cette fine cristallisation [20].

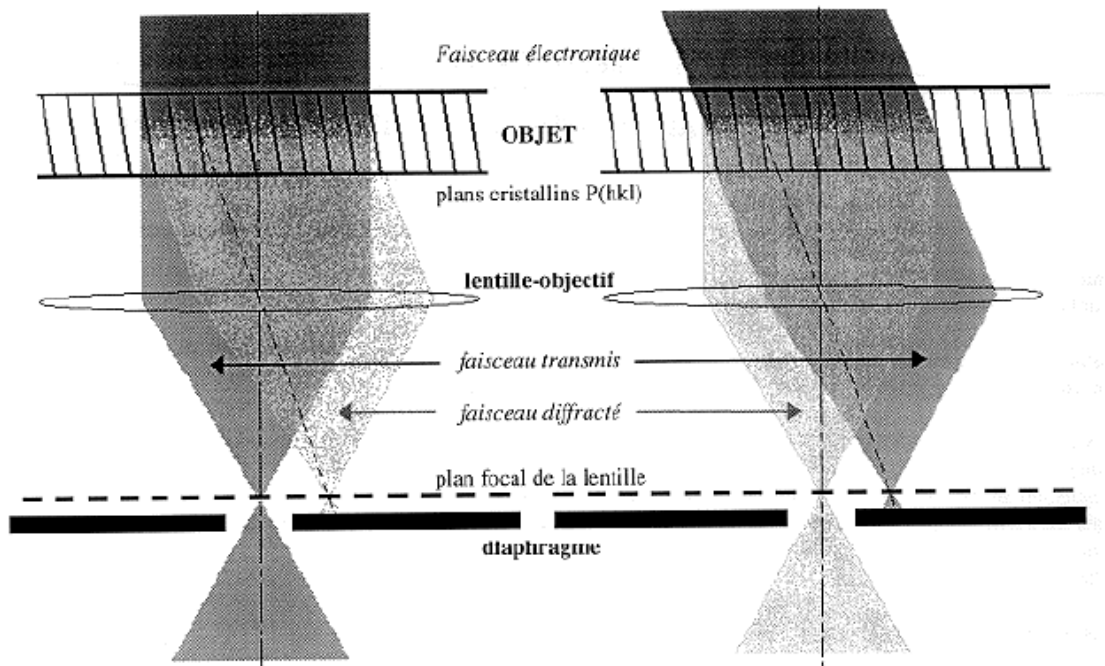


Figure III. 17 : schéma de principe de l'imagerie conventionnelle en microscopie électronique en transmission : a) champ clair, b) champ sombre [20]

Le principe de la haute résolution est d'amener l'ensemble des ondes diffractées à interférer entre-elles. On obtient alors une figure d'interférences permettant de « visualiser » les colonnes atomiques des plans responsables de la diffraction. La résolution maximale que l'on puisse espérer atteindre avec le microscope Jeol 2010F est de 0.12 nm. L'obtention d'images de qualités dépend des réglages de la défocalisation ainsi que de l'astigmatisme.

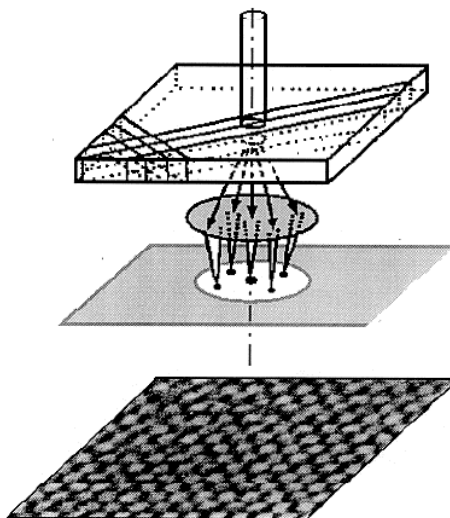


Figure III. 18 : schéma de principe de l'imagerie en haute résolution [20]

Chapitre III

2.4.2 Conditions expérimentales

Au cours de ce travail nous avons utilisé un microscope Jeol 2010F de 200 keV, équipé d'un canon à émission de champ, appartenant à la plateforme IRMA. Nous avons travaillé en mode diffraction en mode image classique (champ clair et champ sombre) et en haute résolution.

2.4.3 Préparation des échantillons

Afin d'observer l'évolution des modifications en fonction de la fluence en profondeur, nous avons utilisé des sections transverses. La Figure III. 19 montre les différentes étapes de leur préparation. Les échantillons sont d'abord coupés en barrettes de moins de 3 mm de largeur et de 400 μm d'épaisseur avant d'être collées en vis-à-vis, les faces irradiées étant collées entre elles (dans certains cas nous avons utilisé des barrettes de 300 μm et nous avons intercalé un morceau de silicium de 100 μm entre les deux barrettes). Ces morceaux collés sont ensuite insérés dans un tube en laiton de 3 mm de diamètre, rempli de colle, qui est ensuite coupé en petits disques d'environ 600 μm d'épaisseur. Les disques sont polis des deux côtés jusqu'à atteindre une épaisseur de 100 μm . L'amincissement mécanique se termine avec un polissage au dimpler à l'aide d'une pâte diamantée pour atteindre une épaisseur au centre des disques de l'ordre de 5-10 μm . En dernier lieu un amincissement ionique est mis en œuvre qui se déroule dans un amincisseur GATAN PIPS (Précision Ion Polisher System). Les disques, préalablement amincis à 10 μm d'épaisseur, sont bombardés par des ions Ar de 5 keV pulvérisant les atomes jusqu'à formation d'un trou au centre de l'échantillon. Les zones observables en microscopie électronique en transmission sont les zones minces se situant en bord du trou.

Matériau étudié et techniques expérimentales

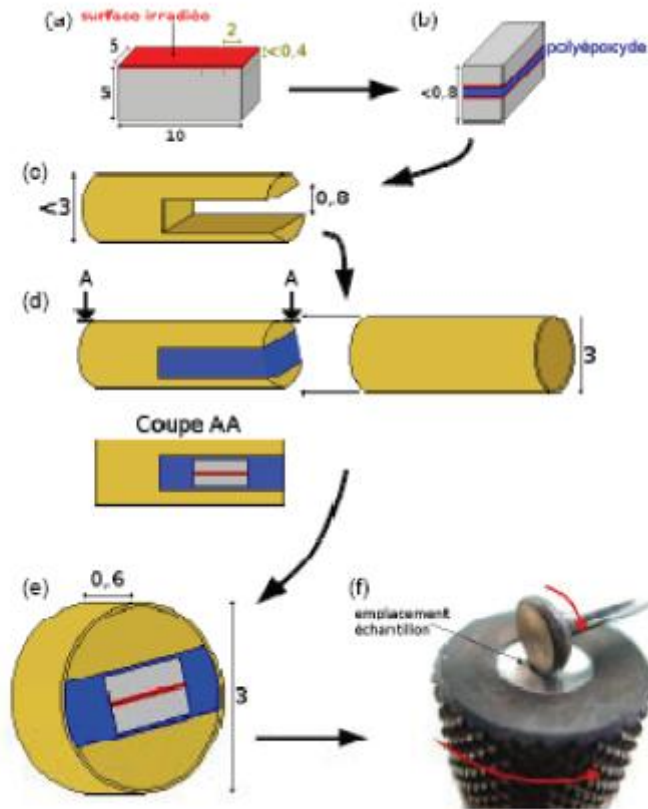


Figure III. 19 : Préparation d'un échantillon de microscopie électronique en transmission [21]

2.5 La spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (X.P.S.) détecte les électrons de cœur qui sont émis d'un matériau après absorption d'un photon X.

Ce phénomène conduit un électron de cœur de l'atome ayant absorbé la radiation d'énergie $E=h\nu$ à passer d'un état fondamental à un état libre. Lorsque le photon est absorbé par l'atome du solide, l'effet photoélectrique conduit à l'émission d'un électron des niveaux de cœur hors du matériau avec une énergie cinétique E_c . La conservation de l'énergie permet d'écrire l'expression suivante :

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi_s$$

où :

- E_c est l'énergie cinétique du photoélectron,
- $h\nu$ l'énergie excitatrice,
- E_l l'énergie de liaison de l'orbitale atomique d'origine de l'électron (le niveau de Fermi étant pris comme référence),
- Φ_s le travail de sortie.

Chapitre III

Pour un matériau donné, le travail de sortie Φ_s est constant. S'il y a ajustement entre le niveau de Fermi et celui du spectromètre la relation précédente se simplifie et devient :

$$E_c = h\nu - E_l$$

Ainsi, l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet d'accéder aux énergies de liaisons des électrons de cœur et donc au diagramme des niveaux d'énergie qui est spécifique à chaque atome (Figure III. 20).

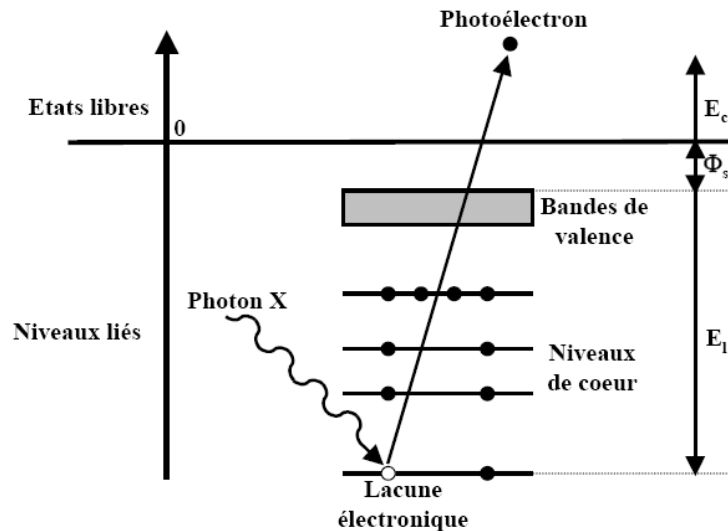


Figure III. 20 : Schéma de principe de la spectrométrie de photoélectrons X [5]

Les mesures ont été effectuées au Centre pour les Matériaux et la Recherche Côtière situé à Geesthacht (Helmholtz-Zentrum Geesthacht Centre for Materials and Coastal Research, Allemagne). L'appareil utilisé est de marque « Kratos Axis Ultra DID ». La source de rayon X monochromatique utilisée est une anode en aluminium à 15 kV et la taille du spot est de 700 μm X 300 μm . A cause des limitations physiques, l'épaisseur sondée est d'environ 5 nm, c'est pourquoi la surface des échantillons est érodée avec un faisceau d'ions argon à 4 keV pour obtenir les profils en profondeurs.

2.6 Nanoindentation

2.6.1 Rappels

La dureté peut être définie comme la résistance d'un matériau à la pénétration.

La nanoindentation consiste à appliquer une charge sur une surface par l'intermédiaire d'un indenteur. Les charges appliquées sont faibles (quelques mN). La pointe est enfoncée dans le matériau et après avoir atteint une profondeur donnée ou une charge donnée, elle est retirée. Pendant cette procédure, la charge ainsi que la profondeur sont mesurées en continu. L'indentation instrumentée, à la différence des techniques traditionnelles, permet donc d'enregistrer l'histoire complète des déformations survenant pendant l'essai. On obtient la courbe de « charge-déplacement » illustrée par la Figure III. 21. Grâce à l'analyse de cette courbe on

Matériau étudié et techniques expérimentales

peut obtenir les valeurs de raideur de contact, module élastique, dureté, sans avoir besoin d'analyser l'empreinte de l'indentation. On peut ainsi mesurer des duretés dès quelques nanomètres jusqu'à plusieurs micromètres. Généralement on utilise une pointe Berkovich (Figure III. 22).

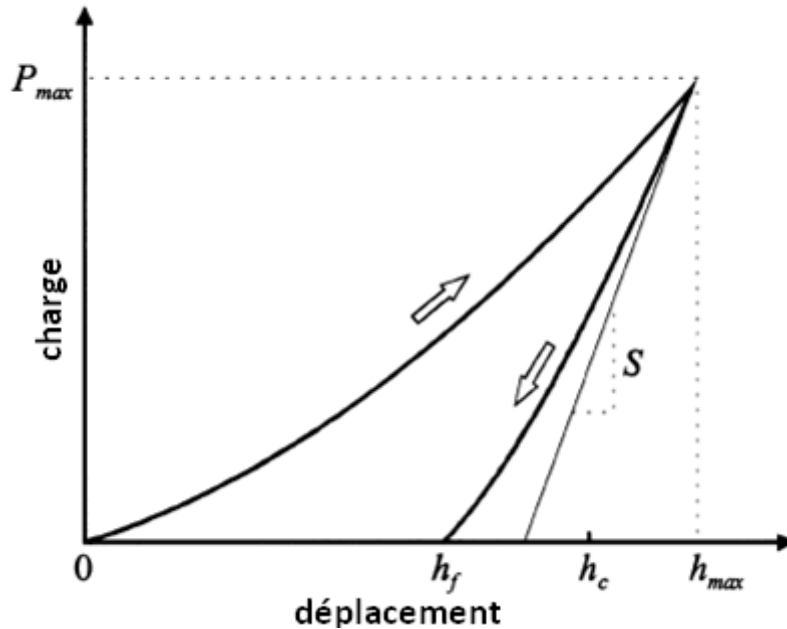


Figure III. 21 : Courbe charge-déplacement [16]

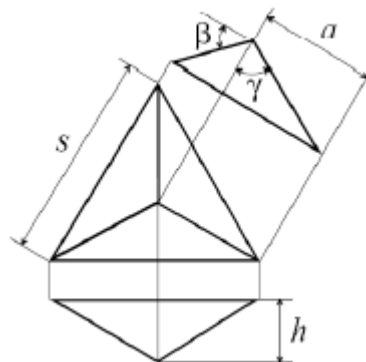


Figure III. 22 : Géométrie de l'indenteur Berkovich [16]

La dureté lors d'un essai de nanoindentation est définie par :

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c}$$

où H est la dureté
 P_{\max} la force maximale exercée pendant l'essai
 A_c l'aire de contact projeté

Généralement, c'est la méthode Oliver et Pharr [22] qui est appliquée pour déterminer la dureté et le module d'indentation. C'est cette méthode que nous décrivons ici brièvement. A_c est fonction de h_c , hauteur de contact (Figure III. 23). Pour une pointe Berkovich parfaite on a :

Chapitre III

$$Ac = 24,56 * hc^2$$

En pratique, des indentations sont réalisées sur un matériau parfaitement connu (silice fondue). On peut alors déterminer Ac en fonction de la profondeur d'indentation de manière analytique. La fonction de forme de la pointe utilisée $Ac=f(hc)$ est alors ajustée par un polynôme :

$$Ac = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + \dots + C_8 h_c^{1/128}$$

La hauteur de contact hc lors d'un essai est calculée de la manière suivante:

$$hc = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} = hc = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_i)$$

où h_{max} est la profondeur de pénétration maximale de la pointe
 h_i est l'intersection de la tangente à la décharge initiale avec l'axe des déplacements
 ε est un coefficient qui dépend de la géométrie de l'indenteur. Pour une pointe Berkovich, $\varepsilon = 0.75$
 S est la raideur du contact pointe/échantillon déterminée à partir de la courbe force - déplacement.

S correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe de décharge à $P=P_{max}$, soit :

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{P=P_{max}}$$

Ac et par conséquent la dureté H peuvent être déduits par calcul.

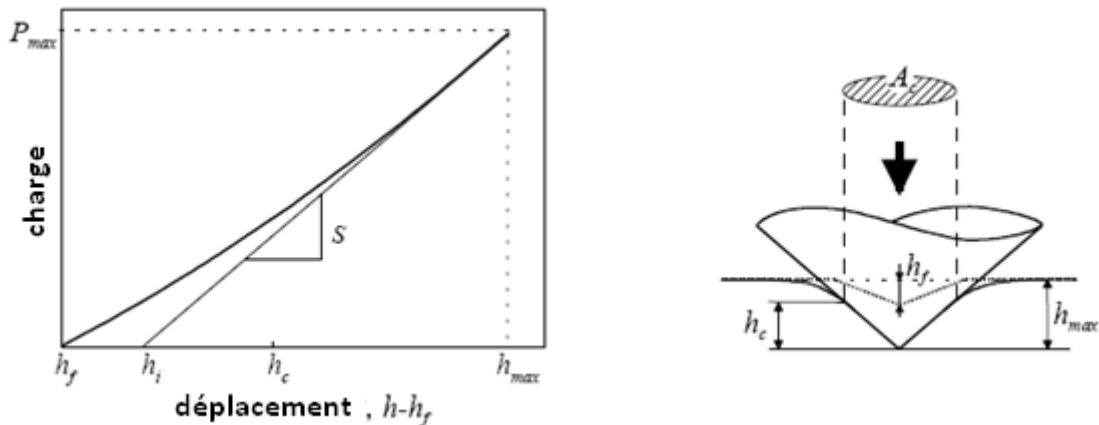


Figure III. 23 : Courbe de décharge illustrant la méthode de calcul de S . Schéma représentant les différentes hauteurs utilisées dans les différents calculs [23]

Matériau étudié et techniques expérimentales

Le module d'indentation E_r est calculé à partir de la relation de Sneddon [24] :

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{E}{1 - \nu^2} \sqrt{A_c}$$

Avec ν : coefficient de Poisson

Le module d'indentation E_r est le module élastique résultant du contact pointe/échantillon. On le définit par la relation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E}$$

où E_i et ν_i sont le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'indenteur

E et ν sont le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon testé.

Si ν est connu on peut donc déterminer le module d'Young E .

Deux méthodes sont utilisées assez communément pour étudier les variations des propriétés en fonction de la profondeur :

- Faire plusieurs indentations en augmentant progressivement la charge.
- Faire une unique indentation en mesurant la raideur en continue [25]

Avec une indentation simple, on peut donc déterminer la dureté à une profondeur donnée en analysant la courbe de décharge d'une indentation. La mesure avec une unique indentation en mesurant la raideur en continue (ou Continuous stiffness method) consiste à imposer une oscillation sinusoïdale en force ou en déplacement à une fréquence constante en plus de la charge nominale (Figure III. 24).

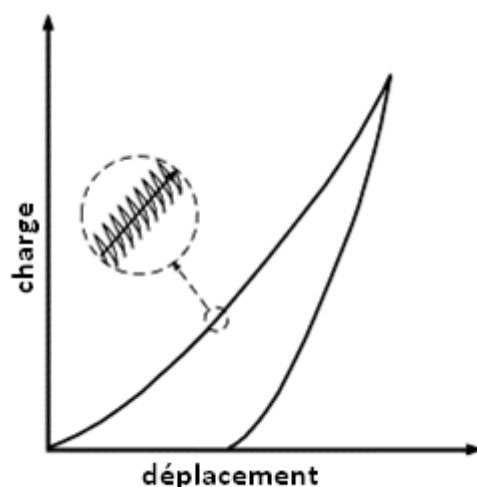


Figure III. 24 : Exemple d'oscillations lors d'une courbe charge - décharge

Chapitre III

Ceci permet de mesurer les raideurs de contact pour tous les points de la courbe de charge et pas seulement à la décharge comme dans la mesure simple conventionnelle. Il est donc possible de déterminer l'évolution des propriétés du matériau en fonction de la profondeur. C'est une technique présentant un intérêt pour les matériaux avec un gradient de propriétés [26]. C'est donc cette dernière technique que nous allons utiliser pour toutes les mesures de nanoindentation dans le cadre de cette thèse puisque le profil d'implantation peut influencer les propriétés mécaniques et donc induire un gradient de dureté.

Cependant, dans le cas de films composés de couches minces ou possédant des gradients, il convient de rappeler la règle communément utilisée dite des 10% ou règle de Bückle [23] : si la profondeur d'indentation dépasse 10 % de l'épaisseur de la couche, la mesure est influencée par le substrat. Dans la pratique, cette profondeur d'indentation critique dépend de la combinaison des propriétés du film et du substrat. Dans notre cas, la profondeur d'implantation estimée étant inférieure à 200 nm, nos mesures seront donc influencées par le substrat.

2.6.2 Appareil utilisé et mesure d'un échantillon non irradié

L'appareil utilisé est un nanoindenteur NHT de chez CSM instruments [27] et, comme précisé ci-dessus, nous utilisons la méthode avec la mesure de raideur continue. Les mesures ont été effectuées à l'INSA de Rennes.

La Figure III. 25 montre la dureté mesurée pour un échantillon de Ti-6Al-4V avant implantation. Toutes les courbes montrées dans le cadre de cette thèse sont la moyenne de 18 mesures effectuées aléatoirement sur la surface de l'échantillon. Nous remarquons que la dureté de cet échantillon est plus élevée que la dureté du Ti-6Al-4V qui est de 5 GPa [28]. Ceci est dû à l'écrouissage de la surface lors du polissage mécanique de l'échantillon comme nous l'avons évoqué précédemment. La dureté revient progressivement à sa durée théorique (vers 800 nm). Il faut cependant faire attention, cela ne signifie pas que nous avons écroui la surface jusqu'à 800 nm, mais que l'effet de l'écrouissage est visible sur 800 nm par nanoindentation.

Par souci de clarté, les écart-types ne seront pas affichés lorsque les résultats obtenus dans les chapitres suivants seront présentés.

Matériau étudié et techniques expérimentales

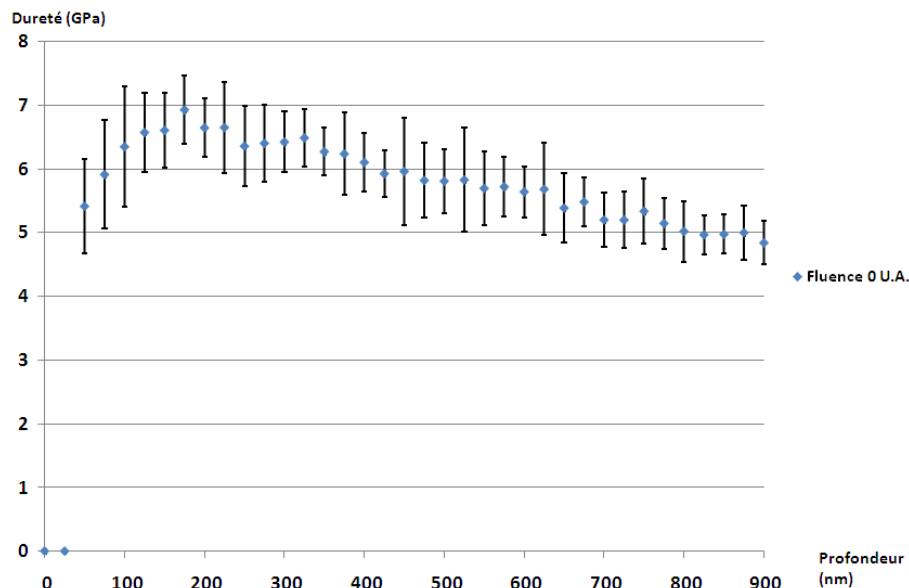


Figure III. 25 : Nanoindentation sur un échantillon de Ti-6Al-4V avant l'irradiation

2.7 Tribologie

2.7.1 Présentation et définitions

La tribologie est la science qui a trait aux contacts des surfaces en interactions statiques ou dynamiques, à la friction, à l'usure et à la lubrification. Bien que connue depuis longtemps, en particulier dans les travaux de Leonard de Vinci, cette science a été officiellement créée en 1967 par le comité de « l'Organisation pour la Coopération et le Développement Economique ». La motivation pour la création de cette nouvelle discipline a été principalement guidée par l'aspect économique de la tribologie. En effet on estime que 10 % à 30 % de la production mondiale en énergie est perdue sous forme de chaleur produite par le frottement [29].

La tribologie possède aussi un impact économique important en ce qui concerne l'usure : par exemple en 1994 la France a dépensé plus de 25 milliard d'euros dans le remplacement de pièces usagées et la perte de production liée à ce remplacement [30].

La tribologie est une science très complexe. Sa complexité tient principalement au nombre de paramètres en jeu lors d'un frottement. Les chercheurs du Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM) en ont recensés 150 à 200 qui interviennent dans pratiquement tous les problèmes industriels de frictions, y compris ceux qui paraissent les plus simples. De plus, ces paramètres, mêmes infimes, peuvent avoir une influence considérable au niveau de la friction. On peut citer en exemple le cas du couple graphite - acier qui possède un coefficient de friction bas avec quelques ppm de vapeur d'eau dans l'air. Cependant si l'air est complètement sec, le graphite s'arrache.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons donc au coefficient de friction et à l'usure. Le coefficient de friction est défini de la façon suivante :

Chapitre III

Soit une charge N appliquée de façon normale sur un corps (son poids ou une force imposée) et une force T appliquée sur le bord de l'objet de telle sorte que sa vitesse soit constante. Une force de réaction vient compenser les deux premières forces (Figure III. 26).

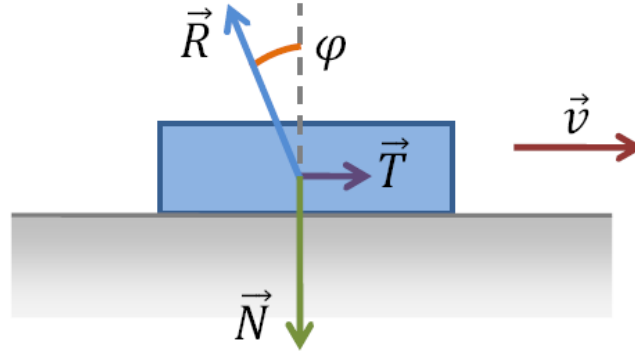


Figure III. 26 : Définition du coefficient de friction

Le coefficient de friction est alors défini comme :

$$f = \tan \varphi = \frac{\|\vec{T}\|}{\|\vec{N}\|}$$

Le coefficient de friction est dépendant de nombreux paramètres comme le type de matériau utilisé, la vitesse de friction, les traitements de surface appliqués à ces matériaux, l'environnement extérieur... . Plus ce coefficient est faible, plus les pertes d'énergies par friction sont faibles. Par exemple, le coefficient de friction du couple Ti-6Al-4V - aluminium est de 0.55 en milieu non lubrifié [31], ce qui sera nos conditions de tests dans cette étude.

Nous effectuons nos mesures avec une configuration bille sur disque en rotation (ball on disk). Nous disposons pour cela d'un tribomètre TRB de la société CSM à l'INSA de Rennes (Figure III. 27).

Matériau étudié et techniques expérimentales



Figure III. 27 : tribomètre TRB

Le principe de la mesure est schématisé sur la Figure III. 28 : on applique une charge sur une bille fixée sur un bras. L'échantillon est, lui, fixe sur un support rotatif. La bille est excentrée du centre de la rotation d'un rayon R et tourne à une vitesse V . La force tangentielle F est mesurée au niveau du bras. En connaissant la charge P , un logiciel en déduit par calcul le coefficient de friction en fonction du temps.

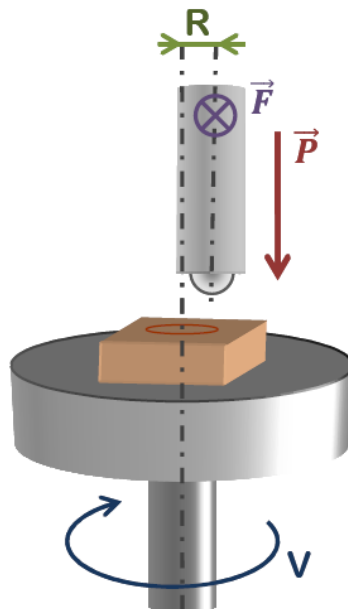


Figure III. 28 : Principe de fonctionnement du tribomètre

Les paramètres à déterminer pour une mesure de coefficient de friction sont donc la charge appliquée, le temps de mesure, le matériau de la bille, la vitesse et le diamètre de rotation. Il est aussi possible de changer l'environnement en utilisant une cuve de lubrifiant, en injectant un gaz dans l'enceinte ou en jouant sur l'hygrométrie.

Chapitre III

Après des tests préliminaires les paramètres suivants ont été choisis :

- La charge appliquée : 0.25 N et 0.5 N.
- Le matériau de la bille : bille en alumine pour déterminer le coefficient de friction et une bille en acier 100C6 pour déterminer l'usure
- La vitesse de rotation : vitesse rotationnelle constante de 0.265 tours par seconde, pour éviter la passivation du titane lors du test.
- L'environnement : les tests sont effectués sans lubrification et à l'air

Le tribomètre peut parfois être muni d'un profilomètre afin de mesurer l'usure de l'échantillon, malheureusement dans notre cas, le tribomètre ne dispose pas de cette option. L'usure étant un paramètre important dans la caractérisation d'un traitement de surface, on procédera de la manière suivante : nous réalisons un test de 200 tours à la charge de 0.5 N pour un diamètre de rotation de 6 mm avec une bille en acier 100C6. Ce test va dégrader la surface de l'échantillon et en mesurant la largeur de la trace au microscope optique nous avons une mesure de l'usure. Pour réaliser un test normalisé de l'usure, il faudrait mesurer le volume de la trace, mais nous n'avons pas d'appareil à notre disposition permettant cette mesure, seule la mesure de la largeur a été possible.

La Figure III. 29 montre un exemple de courbe issue d'un test tribologique : le coefficient de friction est dans un premier temps constant (1) puis il augmente brusquement jusqu'à l'usure abrasive (2) et ensuite le coefficient de friction rejoint sa valeur théorique donnée dans les tables (3).

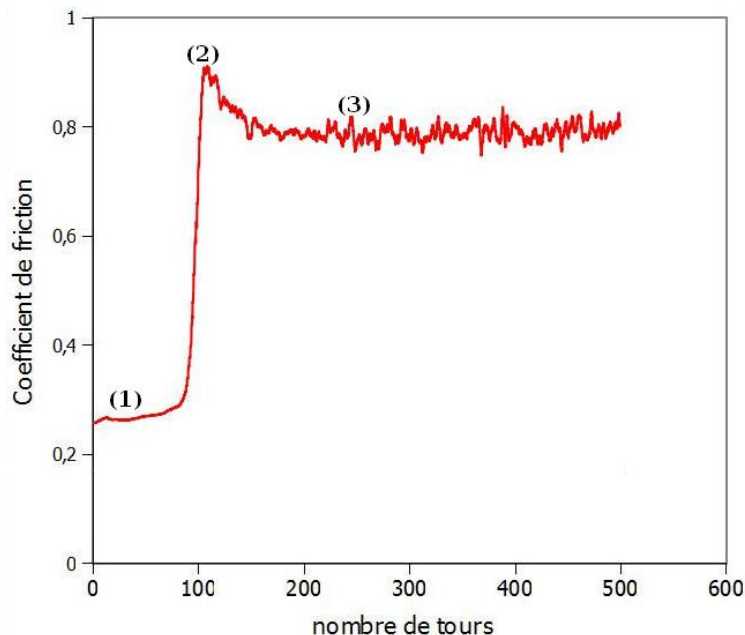


Figure III. 29 : Exemple de courbe issue d'un test tribologique

Matériau étudié et techniques expérimentales

2.7.2 Mesure du coefficient de friction et de l'usure d'un échantillon non irradié

La Figure III. 30 montre le coefficient de friction en fonction de nombre de tours pour :

- Un échantillon non irradié
- Une bille en alumine
- Une charge de 0.25 N

Le coefficient de friction est au départ plus faible que la valeur théorique de 0.55. Ceci peut être dû à la formation d'une couche d'oxyde lors du polissage de l'échantillon. Nous trouvons cependant très vite la valeur de 0.575 proche de la valeur théorique (après moins de 50 tours).

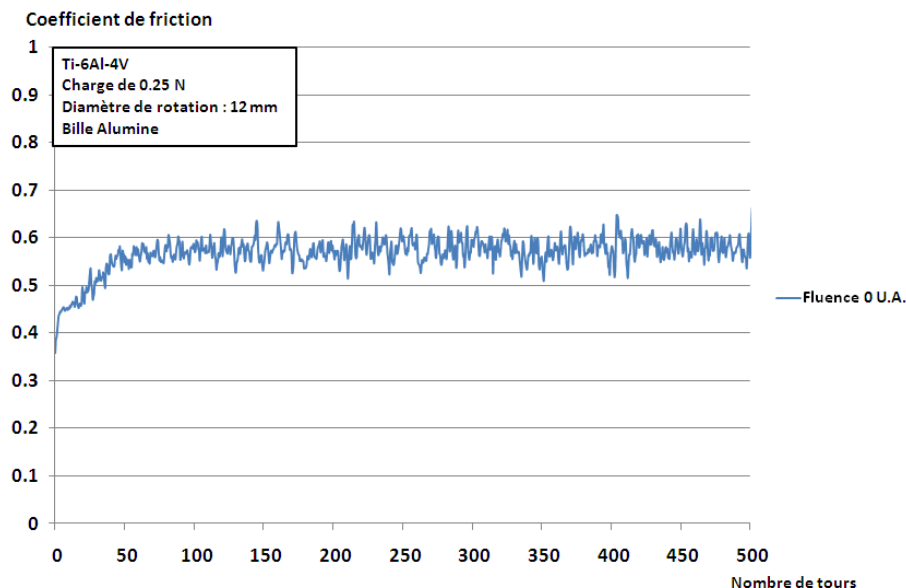


Figure III. 30 : Coefficient de friction d'un échantillon de Ti-6Al-4V non implanté en fonction du nombre de tours

Dans le cadre de cette thèse, nous postulons que le nombre de tours avant l'usure abrasive est le nombre de tours pour lequel la valeur du coefficient de friction est égale à 90 % de la valeur finale de l'échantillon non implanté, donc pour un coefficient de friction égal à 0.495 soit 20 tours dans le cas de la Figure III. 30.

La Figure III. 31 montre une largeur de trace d'usure qui atteint 200 μm .

Chapitre III

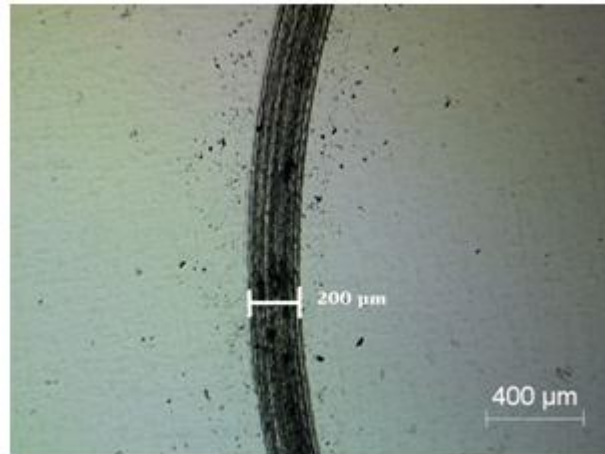


Figure III. 31 : Largeur de la trace de l'usure après un test tribologique de 200 tours pour : une charge de 0.5 N, une bille en acier, un diamètre de rotation de 6 mm, un échantillon de Ti-6Al-4V non irradié

Matériau étudié et techniques expérimentales

3. Références bibliographiques

- [1] **O. JOHNSEN**, Minerals of the World, Princeton (United States) : Princeton University Press, 2002, 438 p.
- [2] **Yves COMBRES**, Propriétés du titane et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur, M 557
- [3] <http://www.srim.org/#SRIM>
- [4] **W.K. Chu, J.W. Mayer and M-A. Nicolet**, Backscattering Spectrometry, éd. Académie Press, Orlando (1978)3
- [5] **Jérôme GUILLOT**, Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico – chimique, thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2002
- [6] <http://www-iness.c-strasbourg.fr/Logiciels>
- [7] **Anne-Sophie LOIR**, Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour applications aux biomatériaux implantables, thèse de doctorat, Université de Saint-Etienne, 2004
- [8] **J.C. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández**, Tribological behaviour of titanium carbide / amorphous carbon nanocomposite coatings: From macro to the micro-scale, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 4011–4018
- [9] **L. Zhang, R. V. Koka**, A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina titanium carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy, Materials Chemistry and Physics 57 (1998) 23±32
- [10] **V. Rigato, G. Maggioni, D. Boscarino, G. Mariotto, E. Bontempi, A.H.S. Jones, D. Camino, D. Teer, C. Santini**, Ion beam analysis and Raman characterization of coatings deposited by cosputtering carbon and chromium in a closed field unbalanced magnetron sputter ion plating system, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 580-584
- [11] **M.A. Fanton, J.A. Robinson, M. Hollander, B.E. Weiland, K. Trumbull, M. LaBella**, Synthesis of thin carbon films on 4H-SiC by low temperature extraction of Si with HCL, Carbon 48 (2010) 2644 –2673
- [12] **P.W. Shum, Z.F. Zhou, K.Y. Li**, Optimisation of carbon implantation pre-treatments on the adhesion strength of amorphous carbon coatings on AISI 440C steel substrates, Surface and Coatings Technology 166 (2003) 213–220

Chapitre III

- [13] **H. Izutsu, P. K. Nair, K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami**, Structure and properties of TiO₂ - SiO₂ prepared by sol-gel method in the presence of tartaric acid, Material Research Bulletin, 32 (9) (1997) 1303-1311.
- [14] **P. Colombi, P. Zanola, E. Bontempi, L. E. Depero**, Modeling of glancing incidence X-ray for depth profiling of thin layers. Spectrochimica Acta Part B 62: (2007) p.554-557.
- [15] <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx4.html>
- [16] **Simon THIBAUT**, Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés, Thèse de doctorat, Université de Caen, 2009
- [17] <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/celref.html>
- [18] <http://www.arl.army.mil/arlreports/2004/ARL-MR-603.pdf>
- [19] **Alexis QUENTIN**, Modifications structurales de spinelles sous irradiation, Thèse de doctorat, Université de Caen, 2010
- [20] **Bertrand VAN DE MOORTELE**, Étude par spectroscopie mécanique et microscopie électronique en transmission de la stabilité thermique de verres métalliques massifs : effets de la décomposition et de la nanocristallisation, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2002
- [21] **J.C NAPPE**, Évaluation du comportement sous irradiation de Ti₃SiC₂ : Étude de l'endommagement structural et microstructural, thèse de doctorat, Université de Saint-Etienne, 2009
- [22] **Oliver, W.C. and G.M. Pharr**, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research, 7(6): (1992) p. 1564-1583.
- [23] **Kunert, M.**, Mechanical properties on nanometer scale and their relations to composition and microstructure. A nanoindentation study on carbon implanted Ti-6Al-4V., in Max-Planck-Institut für Metallforschung. 2000, Stuttgart.
- [24] **Sneddon, I.N.**, The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. International Journal of Engineering Sciences, 3: (1965) p. 47-57.
- [25] **Nassirou M. & Thurn J.** Comparison of depth-sensing indentation at ultramicroscopic contacts by single- and multiple-partial-unload cycles. Int. J. Mat. Res. 100: (2009) p.703-707.
- [26] **X. Li & B. Bhushan**, A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. Materials Characterization 48: (2002) p.11-36.

Matériau étudié et techniques expérimentales

- [27] <http://www.csm-instruments.com/en/Nanoindentation>
- [28] **J.C. Pivin**, Structure and wear resistance of Ti and TiAl surfaces implanted with B, C, N, O, Journal of Materials science 25 (1990) 2743-2753
- [29] **R. GRAS**, Tribologie, Principes et solutions industrielles, Dunod ,2008
- [30] **J.-M. BELOT, B. RIGAUT**, Importance industrielle de l'usure, CETIM-Information n°141, dec.1994
- [31] http://www.roymech.co.uk/Useful_Tables/Tribology/co_of_frict.htm

Chapitre III

Quatrième partie

Implantation d'ions carbone et oxygène multi-chargés dans du Ti-6Al-4V « ou étude du système Ti-C-O »

Chapitre IV

Introduction

L'oxygène est un élément de pollution souvent présent lors des implantations ioniques. Le but de ce chapitre est d'étudier l'effet de l'oxygène lors d'une implantation d'ions carbone. Pour cela, une implantation simultanée d'ions carbone et oxygène est réalisée dans le Ti-6Al-4V et les effets provoqués par cette implantation sur la microstructure seront présentés dans une première partie. Nous présenterons ensuite les résultats de dureté obtenus par nanoindentation et les mesures tribologiques, puis nous discuterons sur les origines possibles des résultats ainsi obtenus.

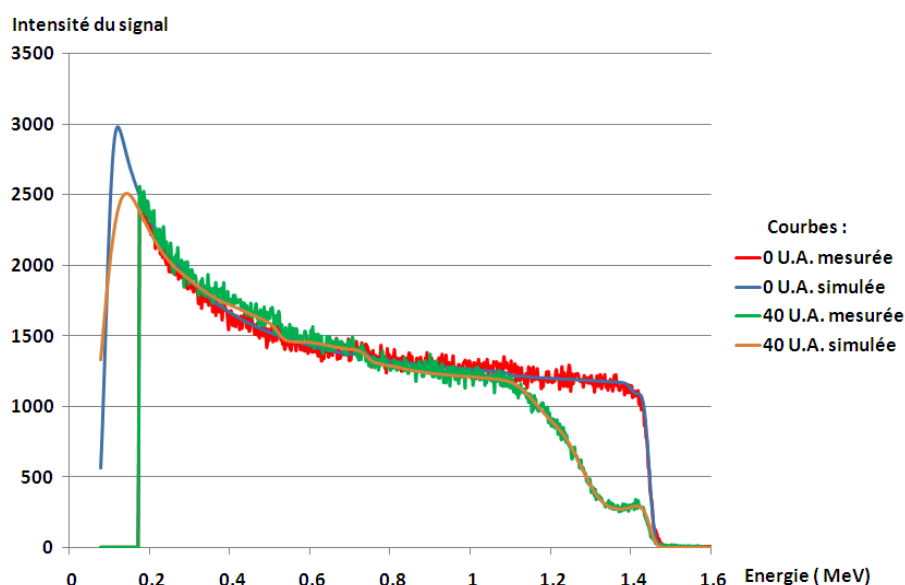
L'effet de la présence d'oxygène sera discuté dans le chapitre suivant, en comparant les résultats d'une implantation simultanée de carbone et oxygène et ceux d'une implantation de carbone seul qui seront décrit dans le prochain chapitre.

De plus, afin de simplifier le texte nous parlerons d'implantation multi-éléments pour l'implantation simultanée d'ions carbone et oxygène.

1. Détermination de la profondeur d'implantation et des concentrations en oxygène et carbone par analyse RBS

Les implantations d'ions oxygène et d'ions carbone ont été réalisées simultanément. L'analyse RBS nous permet de déterminer à la fois la profondeur d'implantation et la concentration relative de chaque élément.

La Figure IV. 1 montre deux exemples de spectres RBS mesurés puis simulés. Les spectres sont bien reproduits par la simulation ; dans la suite l'étude, seuls les spectres simulés seront donc montrés.



Etude du système Ti-C-O

Toutes les courbes des spectres RBS simulés sont représentées sur la Figure IV. 2 ci-dessous. L'implantation multi-éléments a fonctionné : sur chacune des courbes, nous remarquons la présence d'oxygène et de carbone. A partir de ces courbes, nous pouvons déterminer la profondeur de la couche implantée et les proportions respectives d'ions oxygène et d'ions carbone. Ces résultats sont résumés dans le Tableau IV. 1.

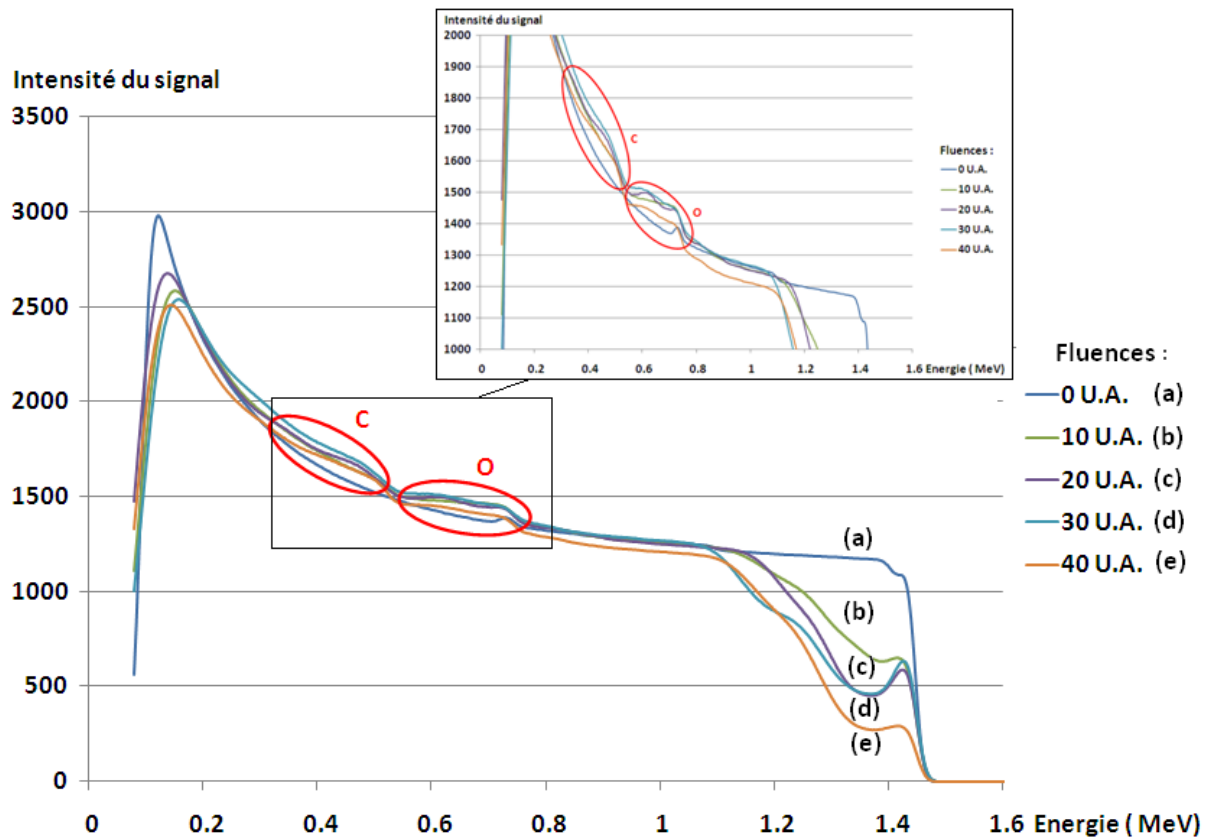


Figure IV. 2 : Spectres RBS simulés en fonction de la fluence

Fluence	profondeur implantation (nm)	Concentration atomique maximale (carbone + oxygène)	R
10 U.A.	210	40%	0.52
20 U.A.	190	60%	0.41
30 U.A.	230	60%	0.28
40 U.A.	240	75%	0.44

Tableau IV. 1 : Résultats issus de l'analyse RBS

Avec :
$$R = \frac{\text{Nombre d'ions oxygène}}{\text{Nombre d'ions Carbone}}$$

Nous avons donc implanté plus de carbone que d'oxygène avec une proportion d'environ 70 % de carbone pour 30 % d'oxygène, sauf dans le cas de la fluence de 30 U.A. où la proportion est proche de 80 % de carbone. Cette différence est certainement liée à la difficulté de contrôler la production relative d'oxygène et de carbone dans la source d'ions. Les profondeurs d'implantation sont à peu près constantes (environ 200 nm). Au chapitre précédent, nous avons vu que la

Chapitre IV

profondeur d'implantation théorique de l'oxygène était légèrement inférieure à celle du carbone.

Maintenant que les proportions relatives en carbone et en oxygène sont connues, nous allons nous intéresser aux modifications induites par cette implantation sur la microstructure du Ti-6Al-4V.

2. Modifications structurales induites lors de l'implantation

2.1 Analyse Raman

2.1.1 Résultats obtenus avec une puissance du faisceau laser de 4 mW sur échantillon

Les spectres Raman réalisés sur les échantillons implantés en carbone et en oxygène ressemblent au spectre Raman théorique du carbone amorphe (Figure III. 19). Les pics D (carbone amorphe) et G (liaisons graphitiques) apparaissent dès la fluence de 20 U.A. (Figure IV. 3). L'intensité de ces pics augmente avec la fluence.

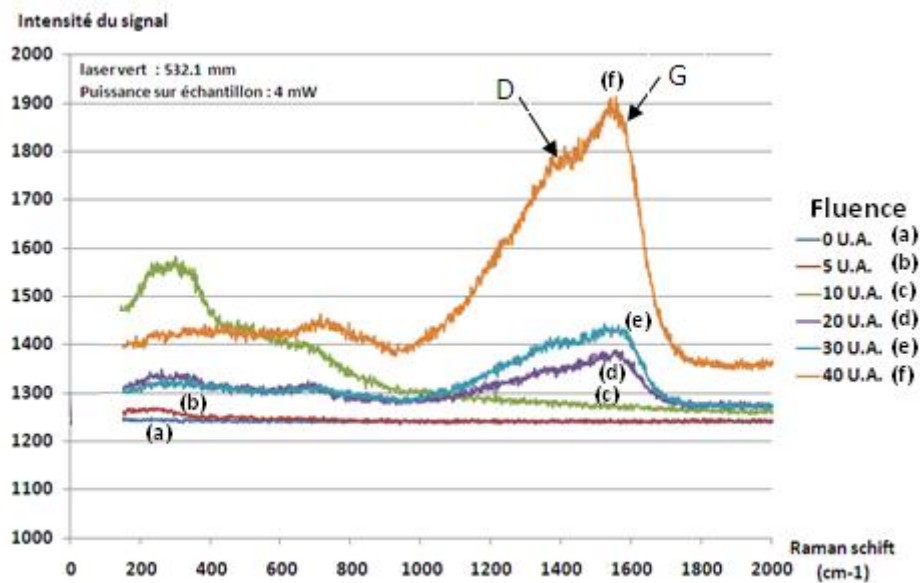


Figure IV. 3 : Spectre RAMAN en fonction de la fluence pour une puissance sur échantillon de 4 mW

L'évolution du rapport de l'intensité des pics D et G (I_D / I_G) est un bon indicateur des variations des types de liaisons formées, c'est pourquoi après avoir ajusté par deux courbes de type gaussiennes et en supposant un bruit de fond constant (Figure IV. 4) les pics D et G obtenus pour les fluences 20, 30 et 40 U.A., nous avons calculé le rapport I_D sur I_G pour chacune de ces fluences.

Etude du système Ti-C-O

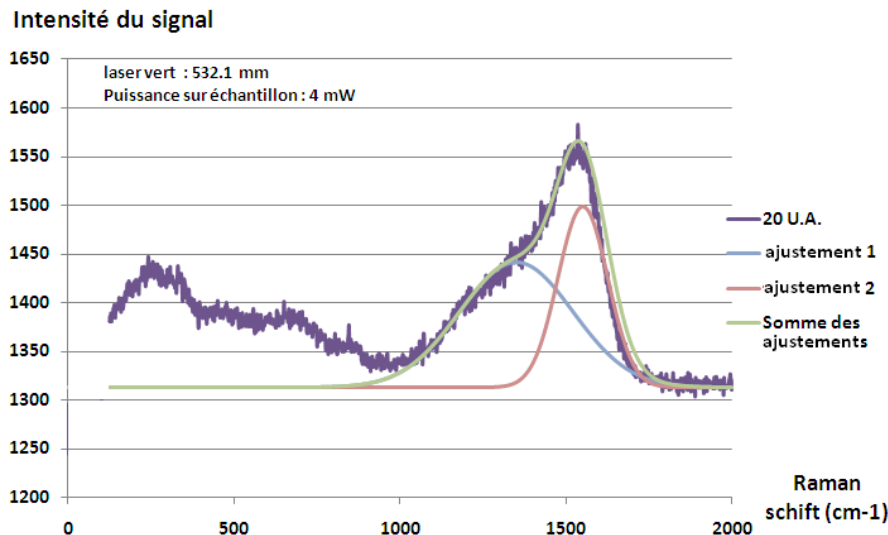


Figure IV. 4 : Exemple d'ajustement des pics D et G pour la fluence de 20 U.A.

L'augmentation du rapport I_D / I_G indique que la forme amorphe est favorisée au détriment de la forme graphitique (Figure IV. 5) lorsque la fluence augmente.

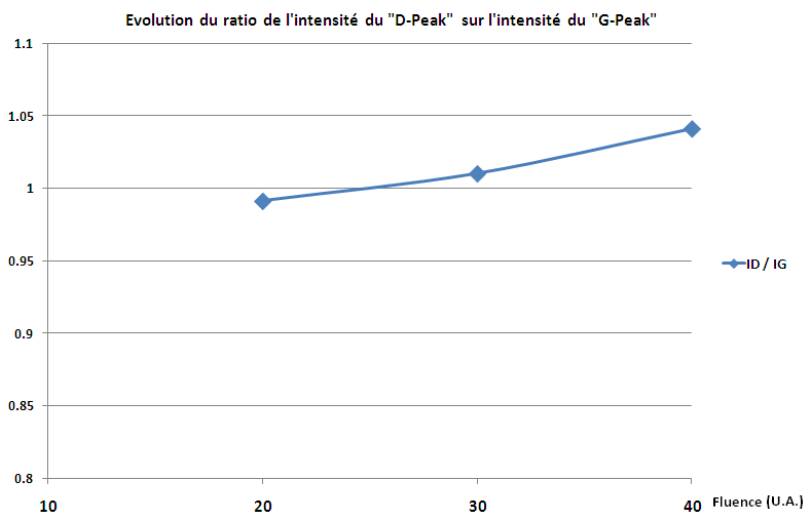


Figure IV. 5 : Evolution du rapport I_D / I_G en fonction de la fluence

D'autres pics que le D et G sont observés. Néanmoins ces pics ont des largeurs importantes et ont des recouvrements importants, il est donc quasiment impossible de les résoudre, notamment parce que la soustraction du bruit de fond est plus que délicate. La première zone est comprise entre 145 et 377 cm⁻¹ et la seconde zone est comprise entre 634 et 776 cm⁻¹ (Figure IV. 6). Le TiO₂ (sous forme rutile, anatase et brookite) possède de nombreux pics à ces fréquences, en particulier en 147, 247, 324 et 660 cm⁻¹ [1-3].

Chapitre IV

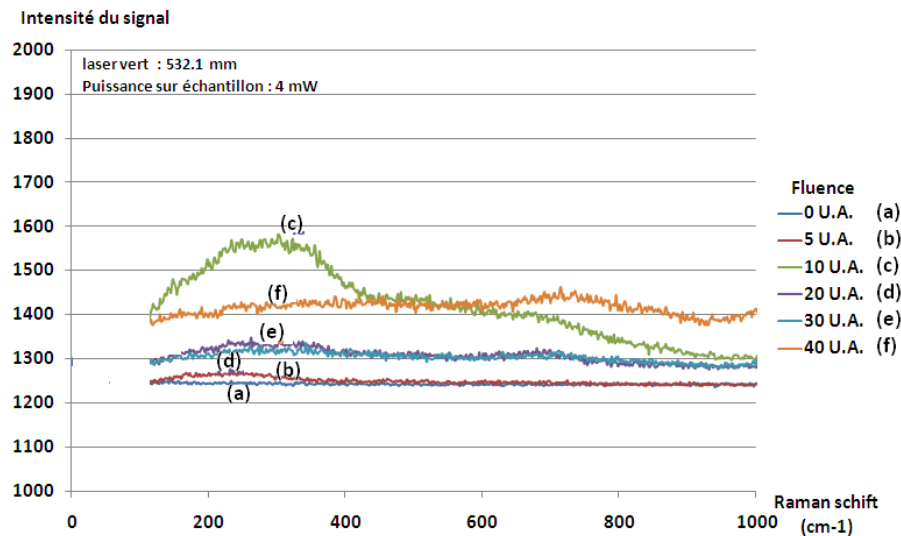


Figure IV. 6 : Agrandissement des débuts des spectres Raman

2.1.2 Résultats obtenus avec une puissance du faisceau laser de 20 mW sur échantillon

Des tests complémentaires avec une puissance du faisceau laser supérieure à 4 mW sur l'échantillon implanté à 20 U.A. ont été réalisés pour étudier l'effet d'un échauffement local sur la microstructure du Ti-6Al-4V (Figure IV. 7). En comparant le spectre (a) (spectre initial mesuré à 10 mW) et le spectre (e) (spectre mesuré à 10 mW après avoir effectué des mesures à 20 et 40 mW), nous voyons clairement un changement du spectre initial : des pics sont apparus avant 800 cm^{-1} et les pics G et D sont plus intenses. Il y aurait donc du carbone en solution solide dans l'échantillon qui pourrait former les précipités lors de l'échauffement local. Les pics situés avant 1000 cm^{-1} correspondent à des pics de rutile (Tableau IV. 2), ils peuvent être liés à une oxydation de surface due à l'échauffement local ou en profondeur par formation de phase oxyde entre l'oxygène implanté et le titane sous l'effet de l'augmentation de température.

Etude du système Ti-C-O

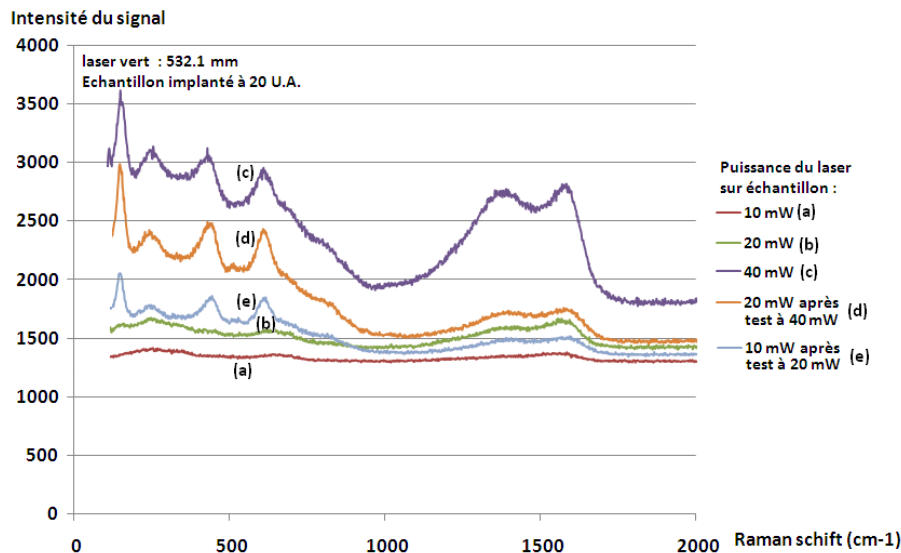


Figure IV. 7 : Spectre RAMAN en fonction de la puissance sur échantillon pour une fluence de 20 U.A.

Raman schift (cm-1)	Attribution	référence
146	TiO ₂ sous forme rutile TiO ₂ sous forme rutile et anatase	[1-2] [3]
224	TiO ₂ sous forme rutile TiO ₂ sous forme rutile et brookite	[2] [3]
406	TiO ₂ sous forme anatase et brookite	[1] [3]
601	TiO ₂ sous forme rutile	[1,3]
800	TiO ₂ sous forme rutile TiO ₂ sous forme rutile et anatase	[1-2] [3]

Tableau IV. 2 : Identification des pics obtenus par l'analyse Raman

Des tests complémentaires avec une puissance du faisceau laser de 20 mW sur les échantillons ont été réalisés : Le pic G commence à légèrement apparaître pour la fluence de 10 U.A. (Figure IV. 8).

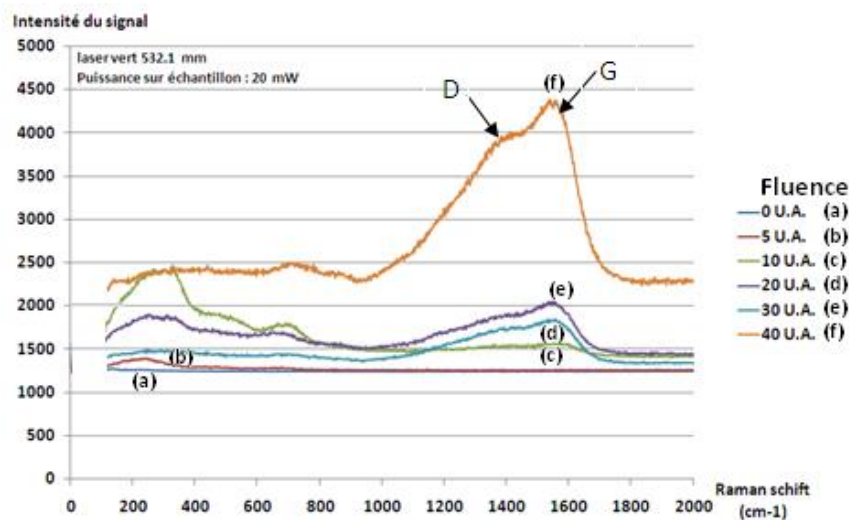


Figure IV. 8 : Spectre RAMAN en fonction de la fluence pour une puissance sur échantillon de 20 mW

Chapitre IV

Cette analyse a permis d'observer la formation de carbone amorphe et de liaisons graphitiques à partir de la fluence seuil de 20 U.A. ainsi que la présence de carbone en solution solide, dès les faibles fluences. Des précipités de dioxyde de titane sous forme rutile ont pu être identifiés avec une puissance de laser plus grande. Une analyse structurale par diffraction des rayons X nous permettra d'aller plus loin dans l'identification des précipités formés ainsi que sur leurs évolutions avec la fluence.

2.2 Analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante

La diffraction de rayons X apporte des informations sur les phases cristallines créées ou détruites lors de l'implantation.

Les diagrammes de diffraction des rayons X en incidence rasante des échantillons implantés avec des ions carbone et oxygène sont donnés sur les Figures IV. 9, IV. 10 et IV. 12 pour un angle d'incidence de 1° . La profondeur analysée à cette incidence est de 450 nm, ce qui est supérieur à l'épaisseur de la couche implantée (de l'ordre de 200 nm). Sur la Figure IV. 9, nous constatons à la fois la présence des raies du titane (phase α -Ti) ainsi que l'apparition de nouvelles raies par rapport au diagramme de diffraction du Ti-6Al-4V non implanté. Certaines de ces raies correspondent au carbure de titane, mais deux pics restent non identifiés à des valeurs 2θ de 36.3° et 42.2° . Nous aurions pu penser d'après les précédentes analyses que du TiO_2 serait formé, comme le laissait supposer la spectrométrie Raman, cependant on ne retrouve pas les raies caractéristiques de cet élément, ni celles d'une autre forme de dioxyde de titane, d'oxyde de titane ou d'une combinaison de titane, carbone et oxygène. Il faut être conscient toutefois que la diffraction des rayons X ne permet pas de détecter des phases en faible concentration, en particulier si les grains sont petits (l'élargissement des raies de diffraction induit par la taille de grains diminue encore l'intensité des pics). De même, si l'oxydation ne se produit qu'en surface, elle ne sera pas détectable en DRX.

Etude du système Ti-C-O

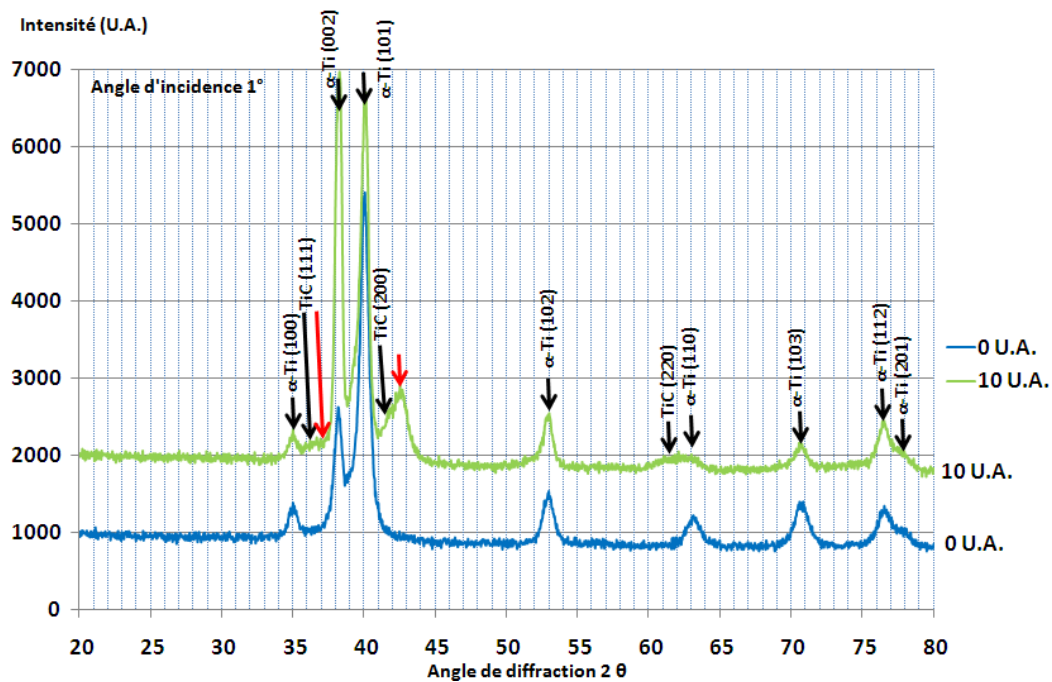


Figure IV. 9 : Diagramme de diffraction pour les échantillons non implanté et implanté à 10 U.A.

Le diagramme de rayons X obtenu sur l'échantillon irradié à 30 U.A. est proche de celui obtenu sur l'échantillon irradié à 10 U.A (Figure IV. 10). Il est probable que les variations d'intensité relatives des pics soient liées au faible nombre de grains sondés par les rayons X (échantillon fixe, grains de l'ordre du micromètre), ce qui ne permet pas de moyenner les effets de texture. Cependant, les raies non identifiées précédemment ont disparues et une nouvelle raie à 39.1° est apparue. De même que précédemment, nous n'avons pu identifier cette raie. En analysant le diagramme de diffraction d'un échantillon vierge mesuré avec un angle d'incidence de 0.5° (Figure IV. 11), nous voyons que cette raie est présente avec une faible intensité. Cette raie, bien qu'elle ne soit pas identifiée, ne provient donc pas de l'implantation multi-éléments. Suivant les zones analysées, il est probable que nous pouvons détecter ou non des phases secondaires présentes en faible quantité dans le Ti-6Al-V4 ou à sa surface.

Chapitre IV

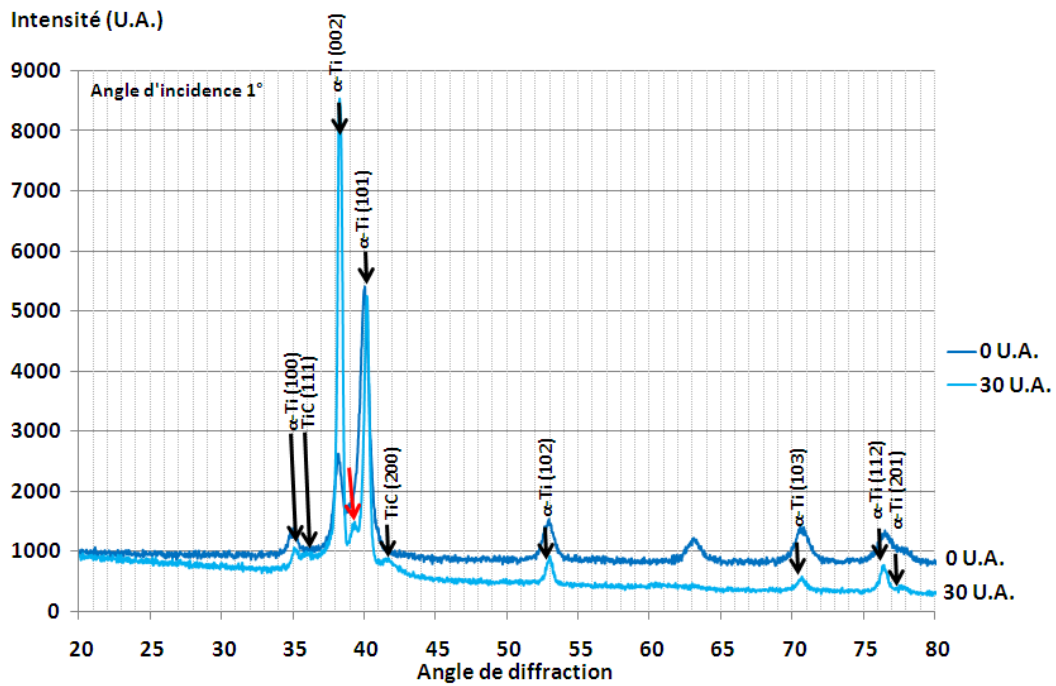


Figure IV. 10 : Diagramme de diffraction pour les échantillons non implanté et implanté à 30 U.A.

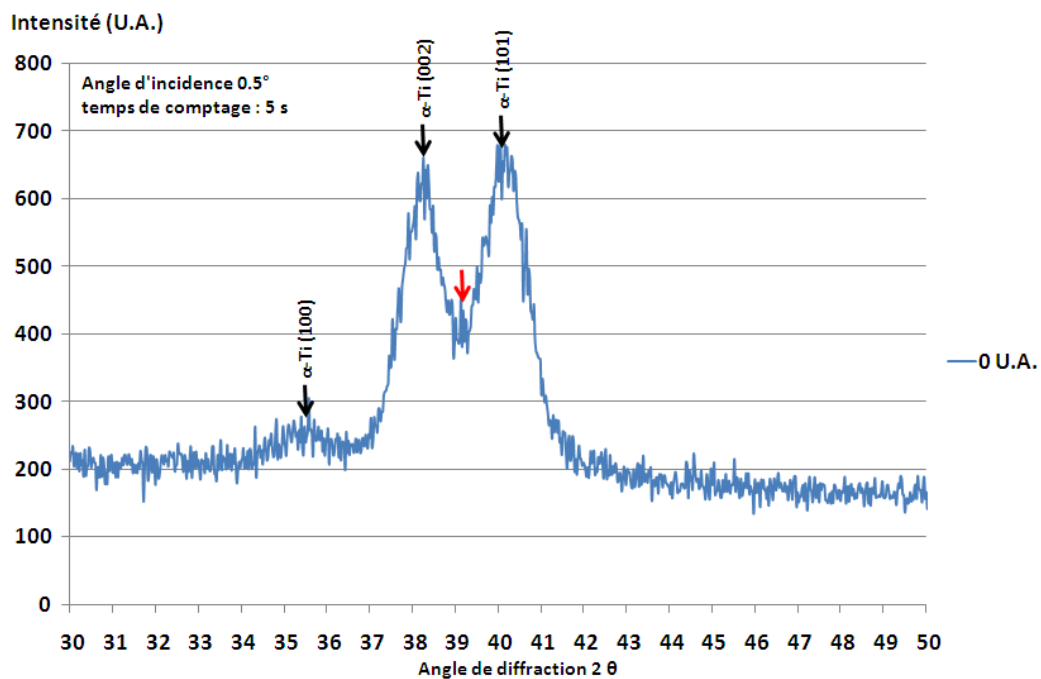


Figure IV. 11 : Diagramme de diffraction (angle d'incidence de 0.5°) pour un échantillon non implanté

Le diagramme de diffraction pour la fluence de 40 U.A. montre clairement une amorphisation de la surface (Figure IV. 12) : en effet, les raies de la phase α -Ti et du TiC restent visibles mais leurs intensités ont diminué. L'intensité totale diffractée (toute phase confondue) a donc fortement diminué, ce qui indique la présence de phase amorphe, sans que l'on puisse conclure sur la nature chimique de celle-ci.

Etude du système Ti-C-O

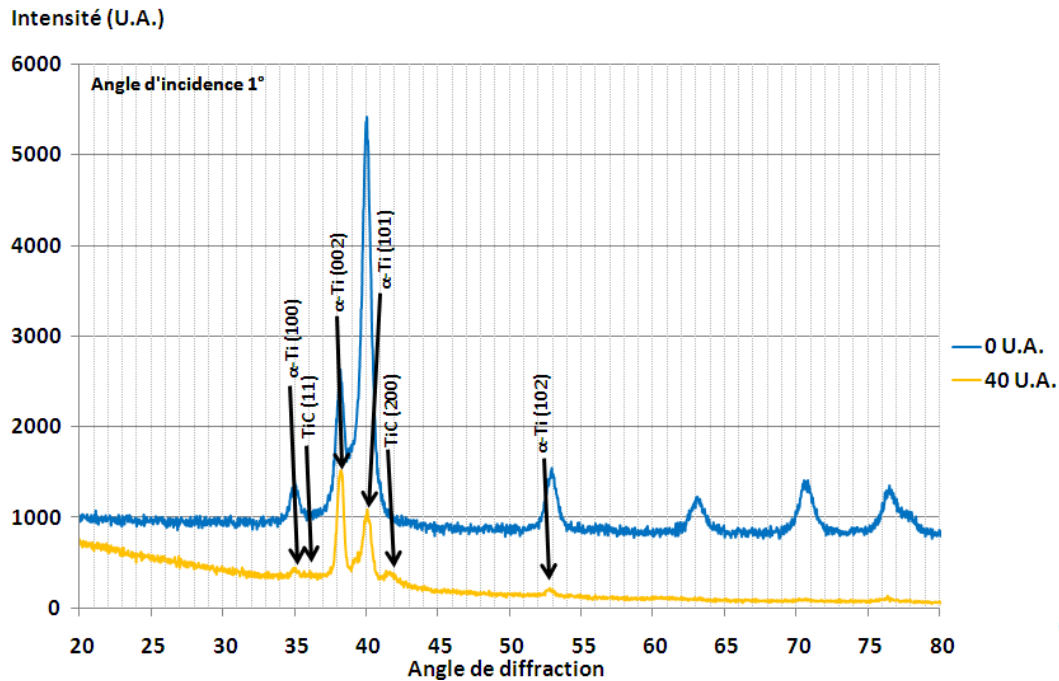


Figure IV. 12 : Diagramme de diffraction pour les échantillons non implanté et implanté à 40 U.A.

Nous savons désormais que du carbure de titane a été formé lors de l'irradiation et que l'échantillon s'amorphise avec l'augmentation de la fluence d'implantation.

2.3 Analyse par microscopie électronique en transmission

Les analyses en spectrométrie Raman et en diffraction des rayons X nous ont permis d'observer la formation de carbure de titane, de carbone amorphe ainsi que l'existence de liaisons graphitiques. Avec l'augmentation de la fluence, de l'amorphe apparaît. Cependant nous n'avons pas détecté d'oxyde de titane cristallin malgré la présence de l'oxygène. Afin de mieux comprendre les modifications provoquées par l'implantation de l'oxygène nous avons réalisé une observation par microscopie électronique en transmission. Les lames minces sont assez épaisses, mais la zone implantée est observable sur de petites zones. Les zones en surface ont été systématiquement observées de part et d'autre du trou, pour les deux tronçons, afin de vérifier la microstructure sur plusieurs grains.

Pour une fluence de 5 U.A., nous n'observons pas de grandes modifications sur la microstructure. La lame mince est particulièrement épaisse, on observe des grains de titane, mais pas de nano-précipités ni de défauts particuliers. Cependant dans certaines zones, une grande densité de nano-précipités sont visibles en surface (Figure IV. 13). Ces nano-précipités ont été identifiés grâce à leur cliché de diffraction (Figure IV. 14).

Chapitre IV

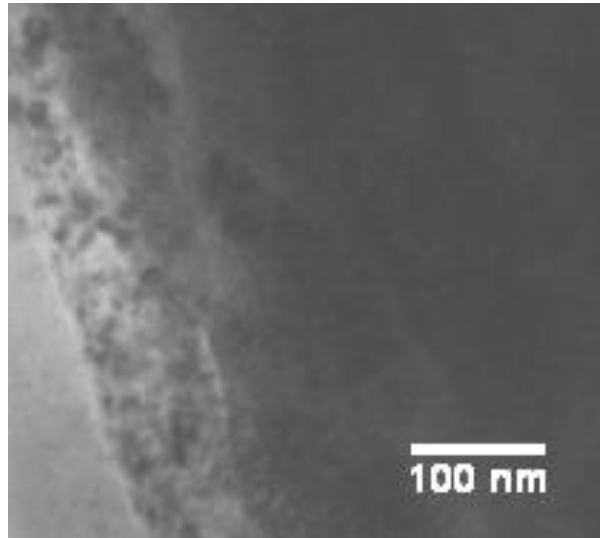


Figure IV. 13 : Photographie en microscopie électronique d'un échantillon de Ti-6Al-4V pour une fluence de 5 U.A.

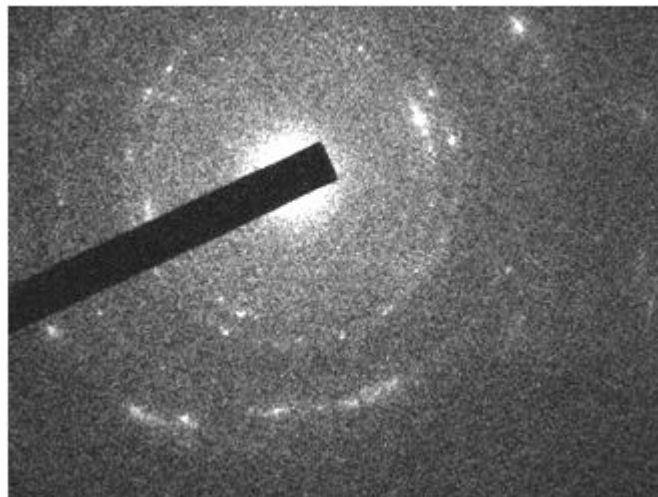


Figure IV. 14 : Cliché de diffraction pour une fluence de 5 U.A.

Les clichés de diffraction obtenus présentent des anneaux discontinus qui confirment la présence de nano-cristallites. Le rayon r de ces anneaux dépend de la distance d_{hkl} du plan diffractant selon la formule :

$$d_{hkl} = \frac{l\lambda}{r}$$

avec d_{hkl} : distance interréticulaire

l : longueur de la caméra

λ : longueur d'onde des électrons à 200 keV ≈ 0.00251 nm

r : rayon des cercles dans le cliché de diffraction

Etude du système Ti-C-O

Le Tableau IV. 3 montre les différents d_{hkl} calculés à partir du cliché de diffraction et les différents d_{hkl} du α -Ti, du TiC, du TiO et du TiO₂ sous ses trois formes. En comparant ses valeurs, il est évident que les nano-précipités correspondent au matériau de base titane α (points les plus intenses) et à des nano-cristaux de carbure de titane.

dhkl mesuré (Å)	dhkl (Å)					
	α -Ti	TiC	TiO	TiO ₂ (rutile)	TiO ₂ (anatase)	TiO ₂ (brookite)
2.53	2.555 (100)	2.49877 (111)	2.407 (111)	3.247 (110)	3.52 (101)	3.512 (120)
2.49	2.341 (002)	2.164 (200)	2.085 (200)	2.487 (101)	2.431 (103)	3.465(111)
2.3	2.243(101)	1.53018 (220)	1.475 (220)	2.297 (200)	2.378 (004)	2.9 (121)
2.25	1.7262 (102)	1.30494 (311)	1.259 (311)	2.188 (111)	2.332 (112)	2.729 (200)
2.24	1.4753 (110)			2.054 (210)	1.892 (200)	2.476 (012)
1.55				1.6874 (211)	1.6999 (105)	2.409 (201)
1.546				1.6237 (220)	1.6665 (211)	2.37 (131)
				1.4797 (002)	1.493 (213)	2.344 (220)

Tableau IV. 3 : Comparaison des distances interréticulaires mesurées et théorique.

Pour les échantillons implantés à des fluences plus importantes, les clichés de diffraction nous montrent que nous avons toujours des nanocristaux de titane α et de carbure de titane (Figures IV. 13 et IV. 14). Les distances interréticulaires mesurées en DRX pour le carbure de titane sont proches de ces valeurs (2.5 Å pour le plan (111) et 2.2 Å pour le plan (200)). De plus, la quantité de ces nano-cristaux augmente avec la fluence (Figures IV. 15, IV. 16 et IV. 17). Pour des fluences jusqu'à 30 U.A. leurs tailles varient entre 13 et 40 nm avec la majorité proche de 21-25 nm.

L'échantillon implanté à une fluence de 20 U.A. présente à sa surface une petite couche amorphe : cette dernière n'est pas uniforme et son épaisseur varie entre 5 et 30 nm. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés en spectrométrie Raman : en effet, on détecte le pic du carbone amorphe à partir de cette fluence. L'épaisseur de la zone modifiée pour cette fluence est de 158 nm, ce qui est cohérent avec les résultats trouvés avec l'analyse RBS (Tableau IV. 1).

L'échantillon implanté avec une fluence de 30 U.A. présente une couche amorphe continue à la surface de l'échantillon : son épaisseur varie entre 90 et 100 nm (Figure IV. 17). Des nano-cristaux de carbure de titane sont présent dans cette dernière : leur taille est d'environ 20 nm. Nous avons donc pour cette fluence, des nano-cristaux à la fois présent dans la matrice de titane et dans la couche amorphe, alors que pour les fluences inférieures ils n'étaient présents que dans la matrice de titane uniquement.

Chapitre IV

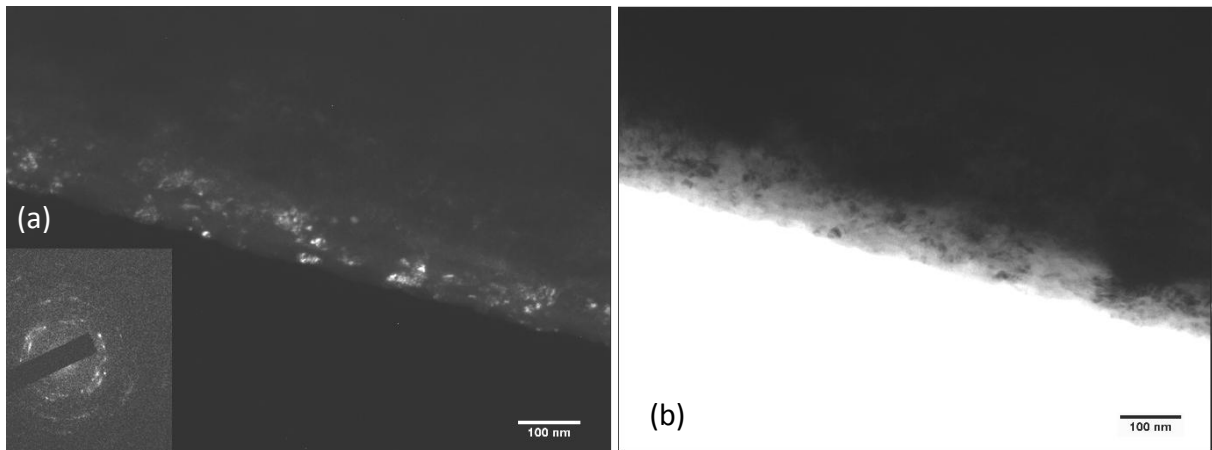


Figure IV. 15 : Champ sombre (a) et champ clair (b) sur un des anneaux du cliché de diffraction pour un échantillon implanté avec une fluence de 10 U.A.

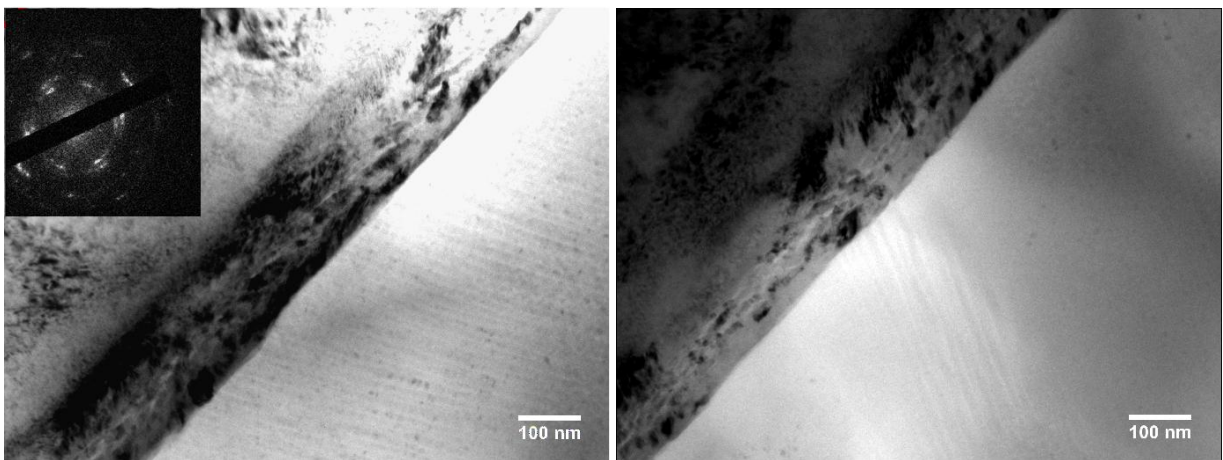


Figure IV. 16 : Photographie en microscopie électronique d'un échantillon de Ti-6Al-4V implanté à une fluence de 20 U.A.

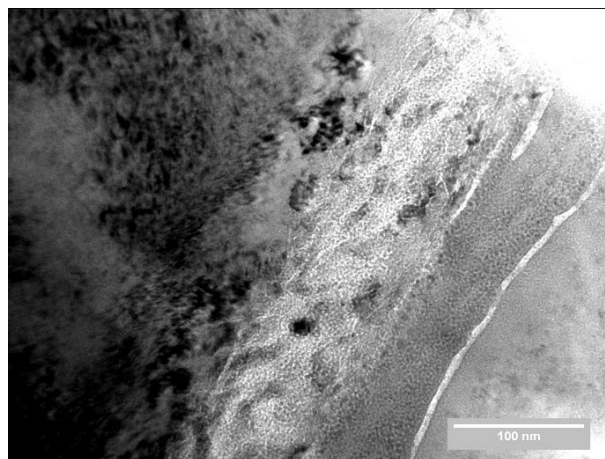


Figure IV. 17 : Photographie près de la surface d'un échantillon de Ti-6Al-4V implanté à une fluence de 30 U.A.

Pour l'échantillon implanté avec une fluence de 40 U.A., une couche d'épaisseur comprise entre 145 et 155 nm est presque complètement amorphisée (Figure IV. 18). Cette épaisseur correspond aux profondeurs d'implantation trouvées lors de l'analyse RBS (Tableau IV. 1), la majeure couche implantée est donc

Etude du système Ti-C-O

amorphisée. Dans la zone contiguë à la couche amorphe et à la zone non modifiée, des nano-cristaux sont présents, mais de taille réduite par rapport aux fluences précédentes : entre 2 et 6 nm.

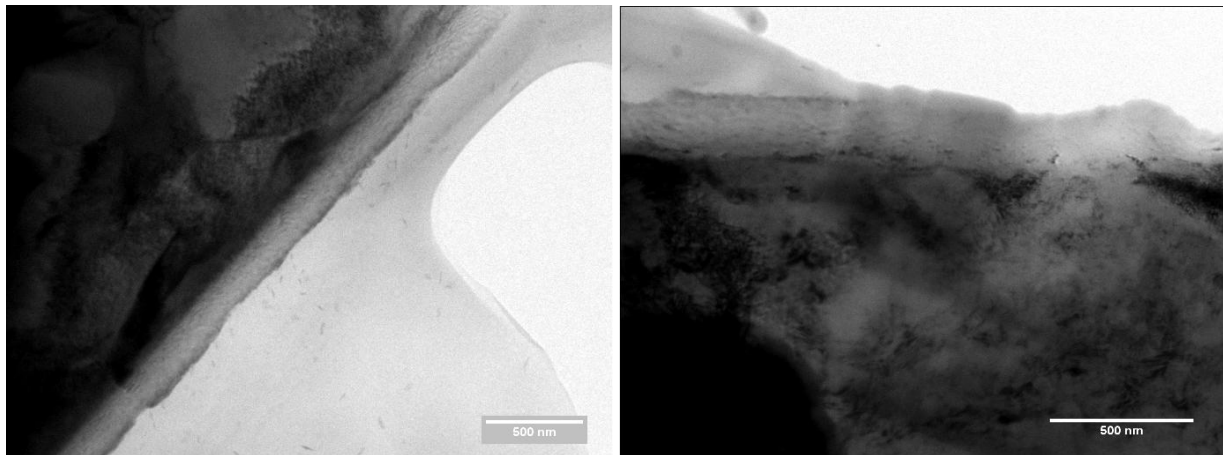


Figure IV. 18 : Photographies de la zone amorphe avec présence de nano-cristaux

Les cartographies chimiques de la couche amorphe permettent d'en préciser la composition chimique (Figure IV. 19).

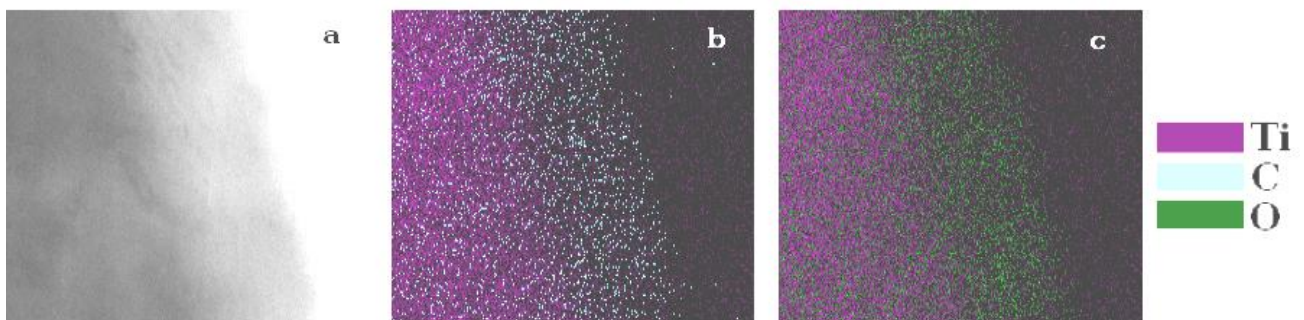


Figure IV. 19 : Cartographie chimique pour un échantillon irradié à 40 U.A. : b) cartographie du titane et du carbone, c) cartographie du titane et de l'oxygène

La couche de surface, amorphe, est riche en carbone et en oxygène. La quantification de ces éléments n'est pas possible en MET car il y a toujours présence d'oxygène et de carbone du fait des hydrocarbures ou de l'oxydation, cependant, la comparaison de la zone de titane en profondeur et de la zone implantée montre que la quantité de carbone et d'oxygène est plus importante dans la couche de surface

En résumé de l'analyse au MET :

A faible fluence d'implantation, quelques nano-cristaux de carbure de titane sont observés mais avec une répartition non homogène. En augmentant la fluence, ces nano-précipités de carbure de titane sont présents en plus grande quantité dans la matrice de titane. Dès la fluence de 20 U.A., un début d'amorphisation apparaît près de la surface. Avec l'augmentation de la fluence, la couche amorphe s'épaissit et devient continue à la surface de l'échantillon et on détecte le carbure de titane dans cette couche. Pour la fluence de 40 U.A., la couche implantée est presque

Chapitre IV

entièrement amorphe, mais on détecte des nano-cristaux de carbure de titane à la jonction entre la couche amorphe et la couche cristalline.

La taille des grains de carbure de titane est assez variable de 5 à 43 nm mais avec une large majorité vers les 20 nm. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [4,5] et cohérents avec les résultats trouvés précédemment :

- Les épaisseurs des couches modifiées correspondent aux épaisseurs des couches implantées trouvées par l'analyse RBS. Du carbone ainsi que de l'oxygène ont été détectés
- Nous avons vu qu'une couche amorphe se formait à la surface de l'échantillon à partir de la fluence de 20 U.A. et que l'épaisseur de cette couche augmentait avec l'augmentation de la fluence (Raman, DRX)
- Des nano-cristaux de carbure de titane ont pu être observé (DRX)
- Aucun nano-précipité avec de l'oxygène n'a été observé

2.4 Analyse par spectroscopie de photoélectrons X

Une analyse XPS en profondeur a été réalisée sur l'échantillon implanté avec une fluence de 40 U.A. (Figure IV. 20). L'analyse de ces spectres révèle la présence des liaisons C-C et Ti-C comme détectée précédemment et aussi la présence de liaisons Ti-O₂ en extrême surface de la couche implantée [6]. Cette phase a déjà été observée après l'implantation d'oxygène dans le Ti-6Al-4V [7,8].

En mesurant à l'aide d'un profilomètre la profondeur du trou creusé par le faisceau d'argon, on trouve, après 1680 s, une profondeur de 520 nm +/- 40 nm. Cette profondeur mesurée est supérieure à celle trouvée lors des analyses RBS et MET. En estimant la profondeur où sont présentes à la fois les liaisons C-C et Ti-C, nous trouvons une profondeur d'environ 150 nm : cette épaisseur est celle trouvées lors des précédentes analyses.

D'après les analyses XPS, des liaisons Ti-C sont présentes jusqu'à la profondeur de 520 nm, mais en faible quantité. En regard de l'épaisseur des lames minces utilisées lors des analyses MET, il n'est pas surprenant de ne pas réussir à détecter le carbure de titane à cette profondeur et pour cette quantité. De même, le carbone étant un élément léger, il est difficile à détecter lors des analyses RBS lorsqu'il est présent en faible quantité.

Etude du système Ti-C-O

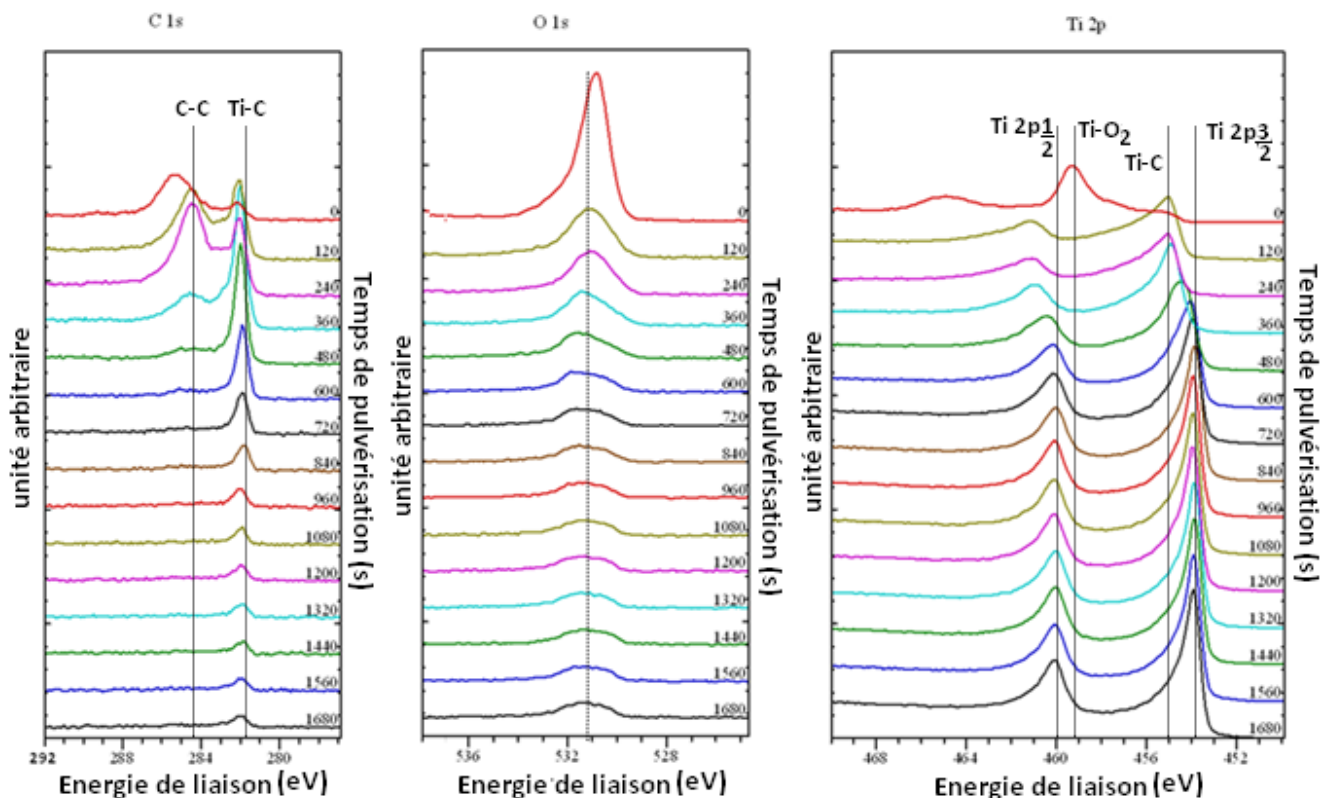


Figure IV. 20 : Spectres XPS C 1s, O 1s et Ti 2p du Ti-6Al-4V implantés avec des ions carbonés et oxygènes à une fluence de 40 U.A.

2.5 Conclusion de l'analyse cristallographique

Cette analyse cristallographique a permis de comprendre les changements de la microstructure de Ti-6Al-4V provoqués par l'implantation multi-éléments : nous savons désormais que se forme, à faible fluence, des nano-cristaux de carbure de titane et du carbone en solution solide. En augmentant la fluence, une couche de carbone et d'oxygène amorphe se forme ainsi que des liaisons graphitiques. Cette couche est continue à la surface de l'échantillon. Pour des fluences d'implantation plus importantes (40 U.A.), la majeure partie de la couche implantée est amorphe et des liaisons de TiO₂ sûrement sous forme rutile sont détectées dans cette couche amorphe. De plus, du carbure de titane est présent, en faible quantité, sur des profondeurs plus importantes (520 nm).

Chapitre IV

3. Propriétés mécaniques des échantillons

3.1 Dureté

L'implantation simultanée des ions carbone et oxygène améliore significativement la dureté dès la fluence de 5 U.A (Figure IV. 21 et Figure IV. 22). Si on ne tiens pas compte de la dureté de l'échantillon implanté à la fluence de 30 U.A., la dureté semble augmenter avec l'augmentation de la fluence. On peut noter que pour l'échantillon implanté à 30 U.A. la proportion de carbone est plus importante que pour les autres fluences (Tableau IV. 1), ce qui pourrait expliquer la différence du point de vue des propriétés de dureté par rapport aux autres fluences d'implantation.

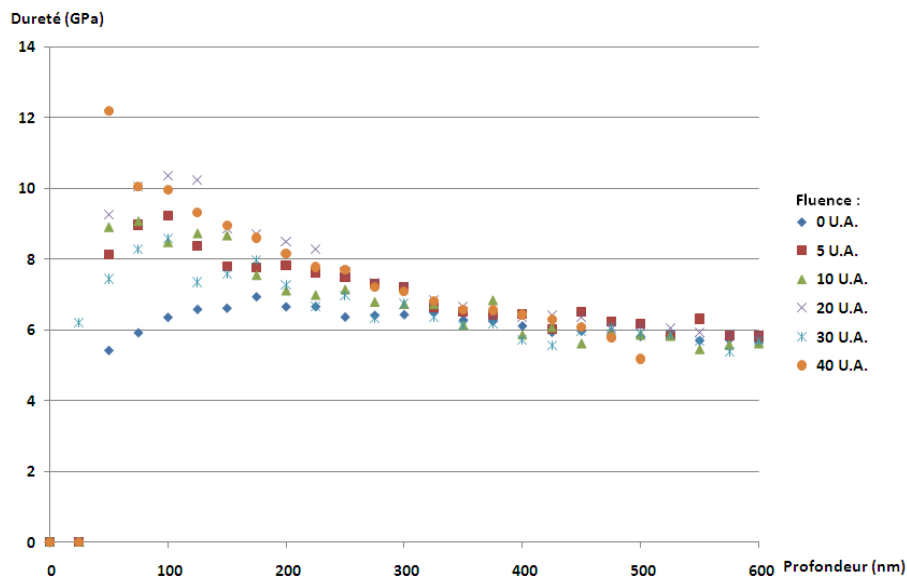


Figure IV. 21 : Courbes de nanodureté : Dureté (GPa) en fonction de la profondeur (nm) pour des échantillons de Ti-6Al-4V implanté à l'oxygène et au carbone en fonction de la fluence.

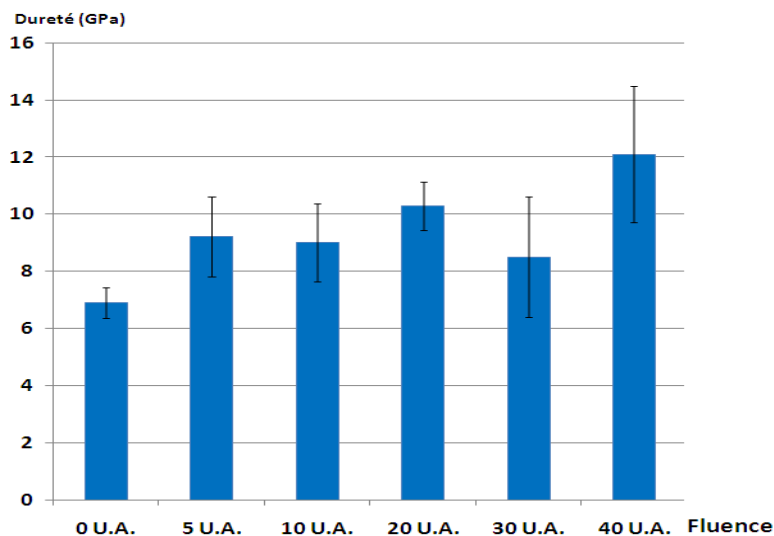


Figure IV. 22 : Dureté maximale mesurée par nanoindentation en fonction de la fluence

Etude du système Ti-C-O

3.2 Propriétés tribologiques

Après l'implantation, le coefficient de friction est amélioré pour toutes les fluences. Cependant les améliorations ne sont significatives qu'à partir de la fluence de 20 U.A. (Figure IV. 23). Le coefficient de friction est faible, environ 0.2, et peu perturbé jusqu'à une augmentation brutale dans le régime d'usure abrasive (Figure IV. 24). L'échantillon implanté à 30 U.A. à un comportement moins bon que celui de 20 U.A. Encore une fois, cela pourrait être dû au fait que dans l'échantillon implanté à 30 U.A. la proportion de carbone est plus grande que pour les autres fluences. L'amélioration des performances tribologiques semble saturer, le comportement de l'échantillon implanté à 40 U.A. est le même que celui implanté à 20 U.A.

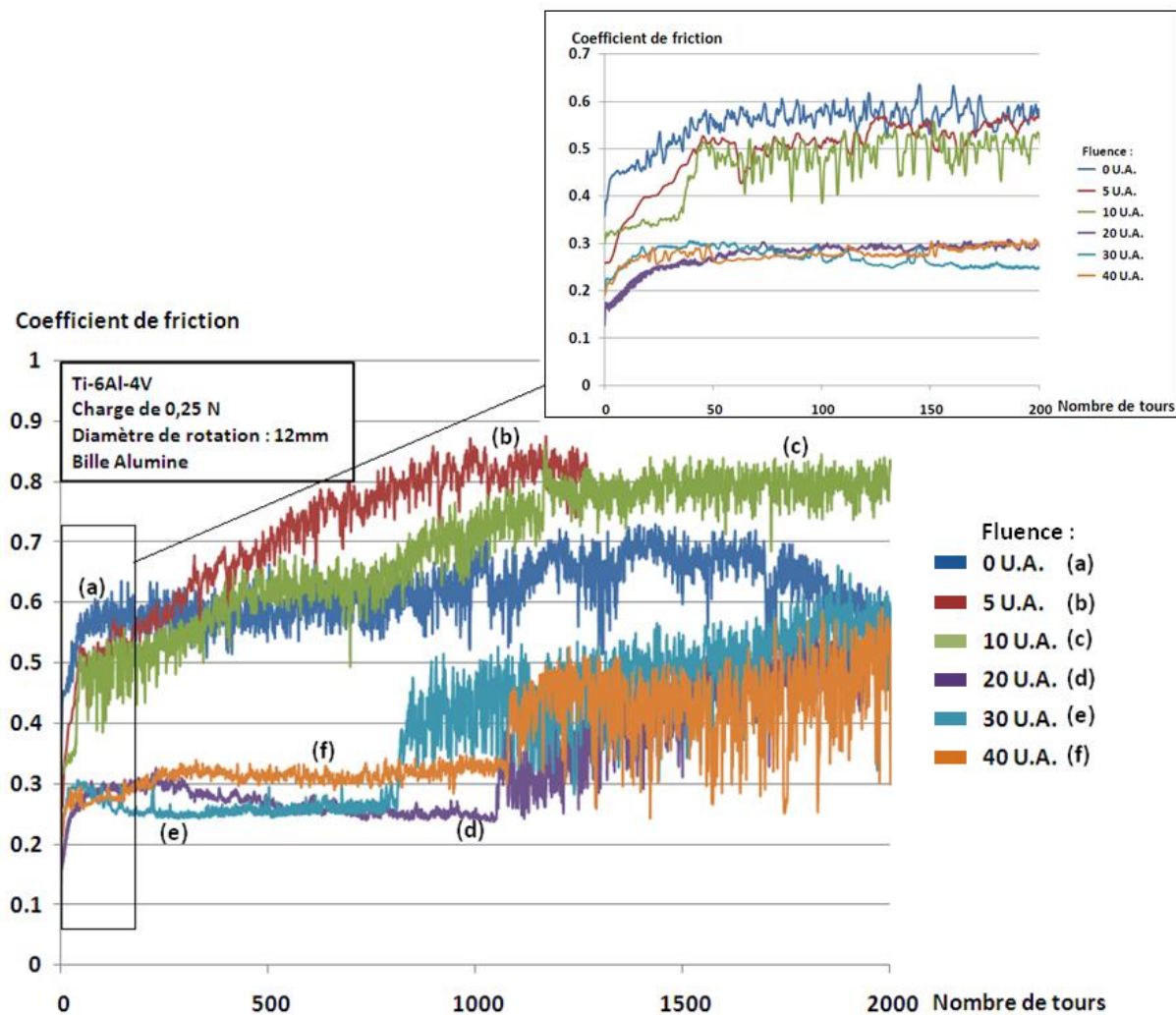


Figure IV. 23 : Coefficient de friction des échantillons de Ti-6Al-4V implantés à l'oxygène et au carbone en fonction du nombre de tours

Chapitre IV

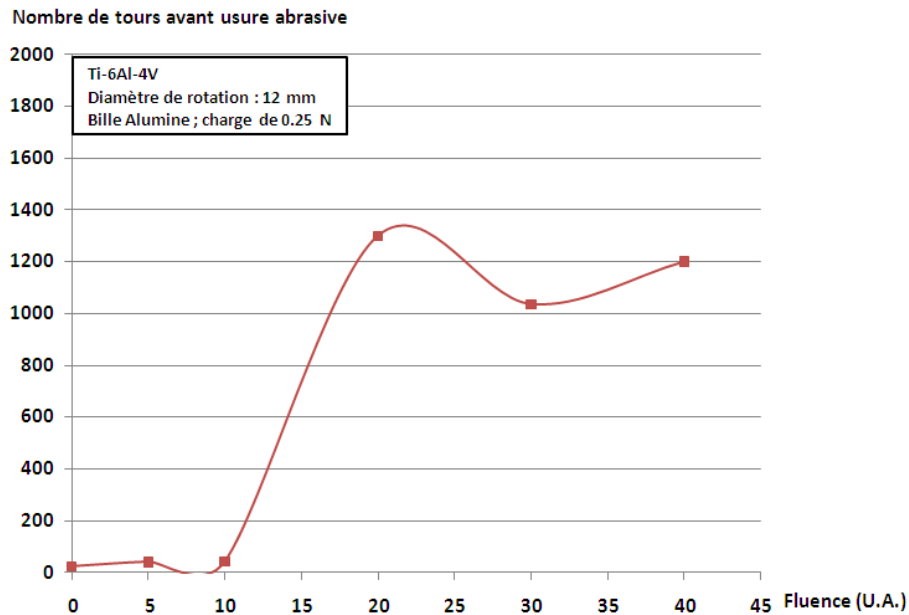


Figure IV. 24 : Nombre de tours avant usure abrasive en fonction de la fluence

Un test d'usure sur l'échantillon implanté à la fluence de 20 U.A., qui présente la meilleure amélioration du coefficient de friction, a été effectué dans les conditions suivantes (Figure IV. 25) : test tribologique de 200 tours, charge de 0.5 N, bille acier, diamètre de rotation de 6 mm.

La largeur de la trace d'usure a diminuée de 35 %. Ce résultat est comparable à celui obtenu sur l'échantillon implanté à l'oxygène à une fluence de 20 U.A (voir Annexe).

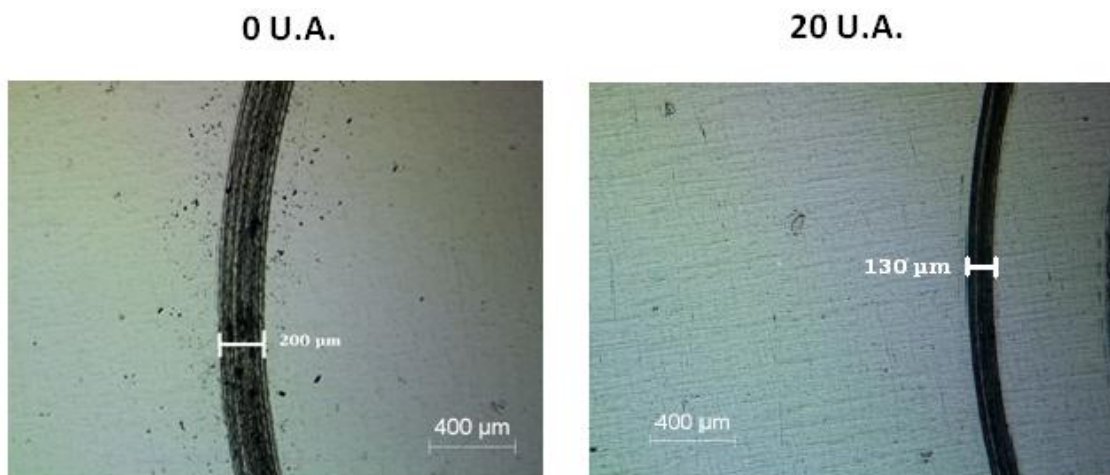


Figure IV. 25 : Largeur de la trace d'usure après un test tribologique de 200 tours avec une charge de 0.5 N et une bille en Acier sur un diamètre de rotation de 6mm.

3.3 Observations / Conclusions

L'implantation simultanée d'oxygène et de carbone augmente sans conteste la dureté ainsi que le coefficient de friction. Alors que la dureté semble augmenter continûment avec la fluence, l'amélioration tribologique sature à partir d'une fluence d'environ 20 U.A.

Etude du système Ti-C-O

4. Origine des mécanismes d'amélioration des propriétés mécaniques

Dans les paragraphes précédents, les effets de l'implantation multi-éléments sur la microstructure et les propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V ont été observés. Tous ces résultats sont résumés Tableau IV. 4 ci-dessous.

	Fluence	
	inférieure à 20 U.A.	supérieure ou égale à 20 U.A.
Phases / liaisons formées	<p>TiC</p> <p>Carbone en solution solide</p>	<p>TiC</p> <p>Liaisons graphitiques</p> <p>Carbone en solution solide</p> <p>Amorphisation de la couche implantée</p> <p>TiO (40 U.A.)</p> <p>TiO₂ (40 U.A.)</p>
Propriétés mécaniques et tribologiques	<p>Augmentation de la dureté</p> <p>Légère amélioration du coefficient de friction</p>	<p>Augmentation de la dureté</p> <p>Amélioration du coefficient de friction</p>

Tableau IV. 4 : Résumé des phases formées et des propriétés mécaniques obtenues après une implantation multi-éléments

Dans la suite de ce chapitre, nous allons corréler ces différents résultats pour comprendre les mécanismes d'amélioration des propriétés mécaniques.

4.1 Augmentation de la dureté

Le durcissement du Ti-6Al-4V après une implantation ionique est généralement attribué à la création de précipités de carbure ou d'oxyde de titane [2, 5, 9, 10]. Dès l'implantation à faible fluence (5 U.A.), il y a formation de carbure de titane, l'analyse MET a permis de vérifier que la quantité de nanocristaux augmente avec la fluence, ce qui peut expliquer l'augmentation de dureté avec la fluence. Les analyses Raman ont permis de montrer l'existence de carbone en solution solide dans le titane puisque des liaisons C-C apparaissent après échauffement. Ce carbone, certainement en position interstitielle dans le titane doit également jouer un rôle sur le durcissement. De plus, l'analyse XPS a révélée la présence de liaisons de dioxyde de titane, en surface, ce qui peut également augmenter la dureté.

Nous pouvons donc attribuer l'augmentation de la dureté à la création de nano-cristaux de carbure de titane et de carbone en solution.

4.2 Propriétés tribologiques

Afin de comprendre les mécanismes de l'amélioration du coefficient de friction, des analyses supplémentaires en spectrométrie Raman ont été effectuées sur une zone où le coefficient de friction a atteint ou dépassé la valeur du coefficient de friction de l'échantillon non irradié (c'est-à-dire atteint le régime d'usure abrasive) et sur une zone où le test tribologique a été arrêté après avoir réalisé 200 tours (Figure IV. 26). Les spectres obtenus sont montrés sur la Figure IV. 27.

Chapitre IV

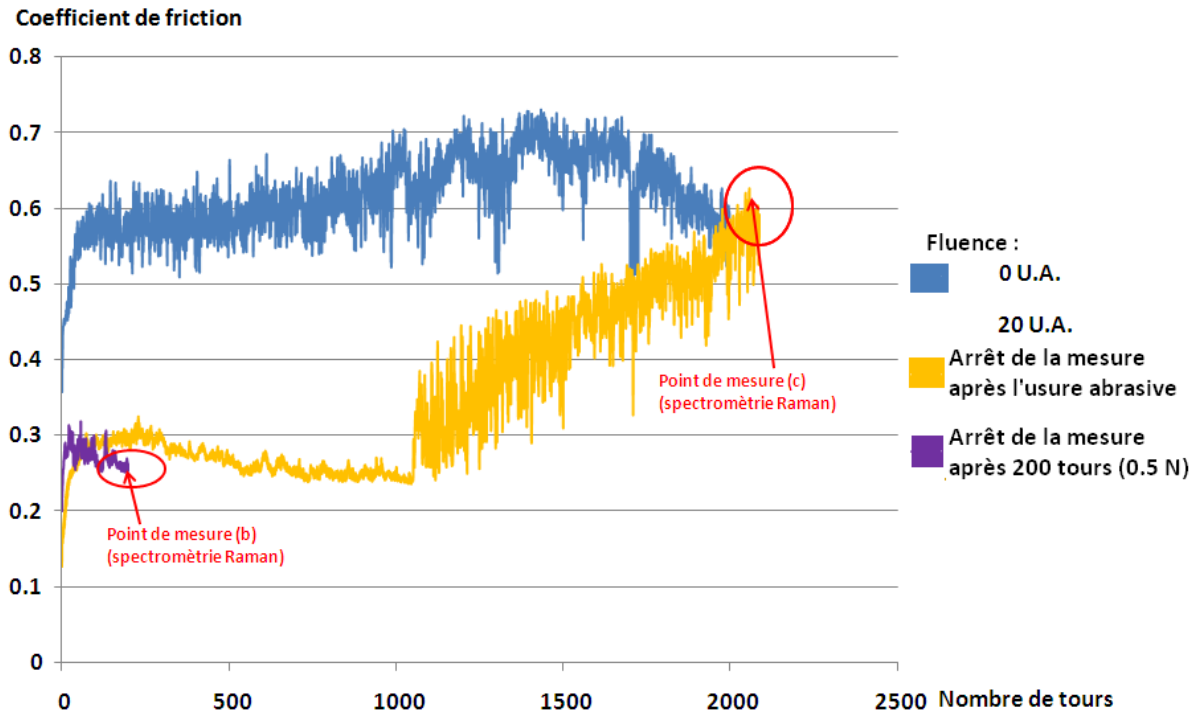


Figure IV. 26 : Corrélation entre les tests tribologiques effectués et les points de mesures en spectrométrie Raman

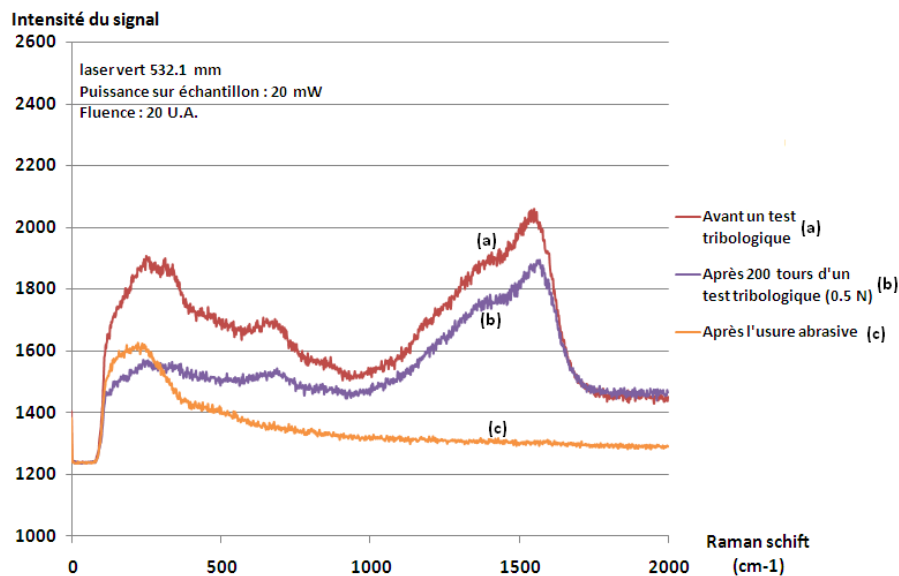


Figure IV. 27 : Evolution du spectre RAMAN pour une fluence de 20 U.A. : (a) avant un test tribologique, (b) après un test tribologique de 200 tours, (c) après usure abrasive

Dans le cas où l'usure abrasive n'a pas été atteinte, on observe toujours les pics caractéristiques du carbone amorphe et des liaisons graphitiques (spectre (b)), cependant leur intensité a diminué par rapport à la mesure effectuée avant le test tribologique. Dans la zone où le coefficient de friction a atteint le régime de l'usure abrasive (spectre (c)), ces deux pics ne sont plus détectés.

De plus, nous avons vu au paragraphe 2.1.1 que ces deux pics caractéristiques de liaisons carbone (amorphe ou graphitique) n'étaient pas détectés pour des

Etude du système Ti-C-O

fluences inférieures à 20 U.A. et au paragraphe 2.3 qu'une couche amorphe se formait en surface à partir de cette dose, or au paragraphe 3.2, on a montré que les propriétés tribologiques n'étaient améliorées qu'à partir de la fluence seuil de 20 U.A.

Ces résultats permettent de conclure que l'amélioration tribologique est corrélée avec la présence de carbone amorphe en surface (ou tout au moins d'une couche amorphe riche en C et O et contenant des liaisons C-C amorphe) et de liaisons graphitiques.

5. Conclusion

A notre connaissance l'implantation simultanée d'ions oxygène et carbone a été peu étudiée dans la littérature. Les résultats obtenus au cours de ce travail montrent qu'elle semble avoir des conséquences similaires (au moins qualitativement) à celles obtenues lors d'implantations mono-élément, si on compare nos résultats à ceux de la littérature sur l'implantation de carbone. En effet, cette implantation multi-éléments permet d'améliorer significativement à la fois la dureté et les performances tribologiques du Ti-6Al-4V bien que la profondeur de la couche implantée soit assez faible (quelques centaines de nanomètres). Ces dernières sont dues à la formation de nano-précipités de carbure de titane, de carbone amorphe ainsi que de liaisons graphitiques. Une amorphisation de la couche en surface a été observée dès la fluence de 20 U.A. Néanmoins, il y a une saturation des performances tribologiques à partir de cette fluence. Dans le chapitre suivant les effets d'une implantation d'ions carbone seuls, dans le Ti-6Al-4V et dans les mêmes conditions expérimentales seront présentés. Cela nous permettra d'estimer l'effet éventuel de l'oxygène.

Chapitre IV

6. Références bibliographiques

- [1] **S. Mändl, G. Thorwarth, M. Schreck, B. Stritzker, B. Rauschenbach**, Raman study of titanium oxide layers produced with plasma immersion ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 84-88
- [2] **J. Li, M. Sun, X. Ma, G. Tang**, Structure and tribological performance of modified layer on Ti6Al4V alloy by plasma-based ion implantation with oxygen, *Wear* 261 (2006) 1247-1252
- [3] **S. Rigby & Al**, The application of Raman and anti-stokes Raman spectroscopy for in situ monitoring of structural changes in laser irradiated titanium dioxide materials, *Applied Surface Science* 252 (2006) 7948–7952
- [4] **A. Wenzel, C. Hammerl, A. Kijniger, B. Rauschenbach**, Formation of titanium carbide by high-Fluence carbon ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 129 (1997) 369-376
- [5] **D. Krupa, E. Jezierska, J. Baszkiewicz, T. Wierzchon, A. Barcz, G. Gawlik, J. Jagielski, J.W. Sobczak, A. Bilinski, B. Larisch**, Effect of carbon ion implantation on the structure and corrosion resistance of OT-4-0 titanium alloy, *Surface and Coatings Technology* 114 (1999) 250–259
- [6] http://www.xpsata.com/XI_BE_Lookup_table.pdf
- [7] **C. Hammerl, B. Renner, B. Rauschenbach, W. Assmann**, Phase formation in titanium after high-fluence oxygen ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 148 (1999) 851-857
- [8] **C. Hammerl, Y. Bohne, W. Assmann, K. Helming, B. Rauschenbach**, Formation of buried oxide layers in titanium by high-fluence oxygen ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 206 (2003) 1072-1076
- [9] **A. Garcia, J.L. Viviente, F. Alonso, A. Loinaz, J.I. Onate**, Growth of carbon layers on Ti-6Al-4V alloy by very high dose carbon implantation, *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 499-503
- [10] **M. Ikeyama, S. Nakao, H. Morikawa, Y. Yokogawa, L. S. Wielunski, R. A. Clissold, T. Bell**, Surface hardness changes induced by O-, Ca- or P-ion implantation into titanium, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 19 (2000) 263-268

Cinquième partie

Implantation d'ions carbone multi-chargés dans du Ti-6Al-4V « ou étude du système Ti-C »

Chapitre V

Introduction

Les effets de l'implantation simultanée d'ions carbone et oxygène dans le Ti-6Al-4V ont été étudiés au chapitre précédent. Dans ce chapitre, seuls des ions carbone seront implantés, et leurs effets sur la microstructure du matériau seront présentés dans une première partie. Puis nous exposerons les résultats de dureté obtenus par nanoindentation et les mesures tribologiques. Dans chacune de ces parties, les résultats obtenus seront comparés aux résultats du chapitre précédent. Dans une dernière partie nous discuterons des origines possibles des améliorations mécaniques obtenues.

1. Détermination de la profondeur d'implantation et de la concentration atomique maximale

La composition chimique des échantillons après implantation a été déterminée par RBS, les spectres obtenus sont représentés sur la Figure V. 1. Nous détectons bien la présence de carbone mais aussi la présence d'oxygène. Cet élément de pollution est minoritaire et est sûrement dû aux conditions de vide lors de l'implantation (de l'ordre de quelques 10^{-6} mbar). A partir de ces spectres, nous trouvons que la profondeur d'implantation mesurée varie de 110 nm (5 U.A.) jusqu'à 190 nm (50 U.A.). Ces valeurs (Tableau V. 1) correspondent relativement bien aux profondeurs d'implantations estimées lors du chapitre III mais sont légèrement inférieures à celles trouvées au chapitre précédent pour l'implantation multi-éléments (environ 200 nm).

Fluence (U.A.)	Profondeur d'implantation (nm)
5	110
20	130
35	150
50	190

Tableau V. 1 : Profondeur d'implantation des ions carbone dans le Ti-6Al-4V en fonction de la fluence

Il est difficile de trouver une explication à cette différence sur les profondeurs d'implantation alors que l'énergie des ions était dans les deux cas de 30 U.A. par état de charge. Nous avons vu lors de l'étude bibliographique que le profil d'implantation des ions oxygène est fortement dépendant de la température de la cible, l'implantation multi-éléments a pu provoquer un échauffement thermique localisé plus important et ainsi provoquer une diffusion des atomes de carbone et d'oxygène par effet thermique [1].

Etude du système Ti-C

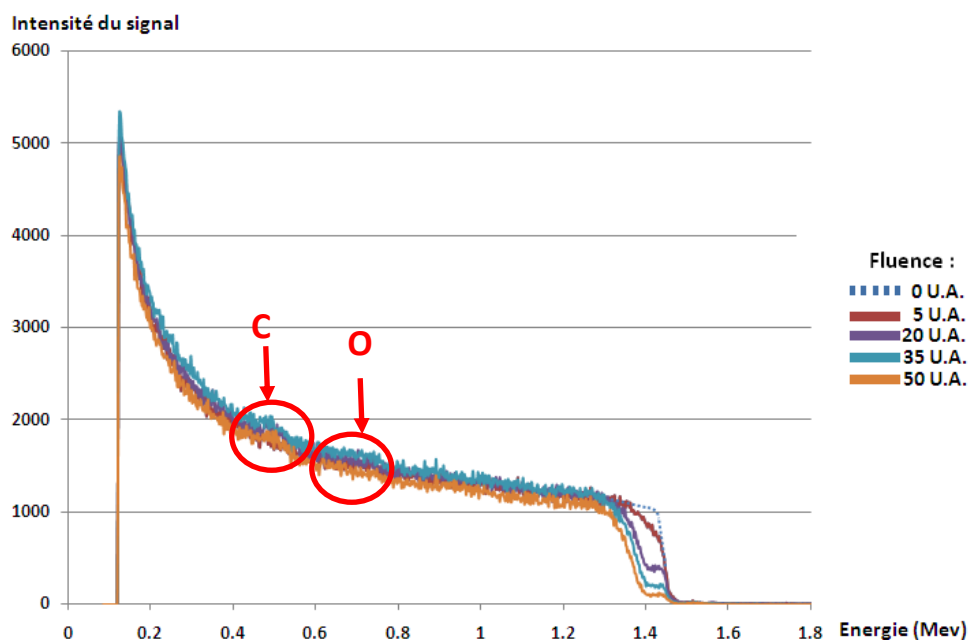


Figure V. 1 : Spectres RBS du Ti-6Al-4V après implantation d'ions carbone en fonction de la fluence

La Figure V. 2 représente les concentrations atomiques maximales déterminées à partir de ces spectres.

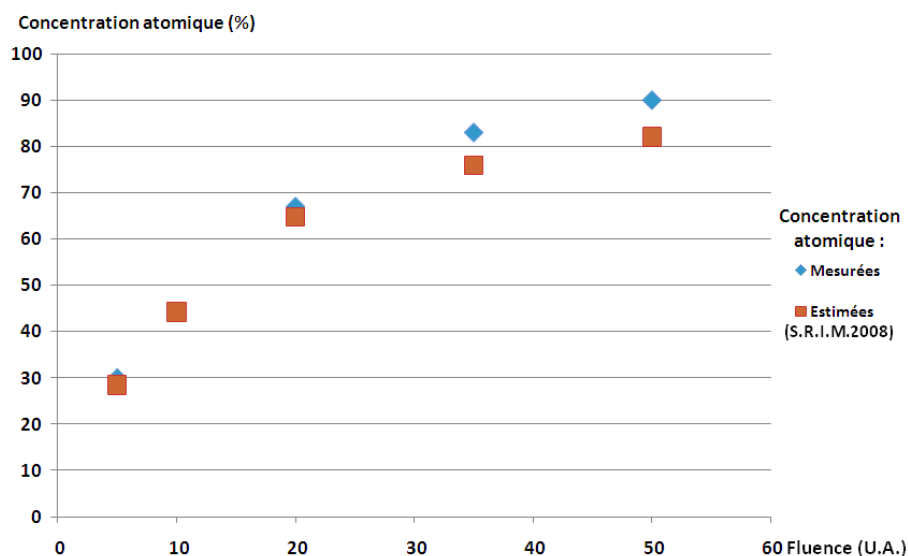


Figure V. 2 : Concentration atomique maximale mesurée par RBS après implantation d'ions carbone dans du Ti-6Al-4V

Les concentrations atomiques maximales mesurées sont légèrement supérieures à celles que nous avons estimées à l'aide de S.R.I.M. 2008 au chapitre III. L'écart reste compatible avec la précision des mesures. De plus compte tenu du nombre d'atomes de carbone implantés, le gonflement de la matrice ou la création de nouvelles phases modifie la densité du substrat et par conséquent le profil d'implantation, par exemple la formation de carbure de titane augmente la densité de 4.5 à 4.91.

Chapitre V

L'estimation de la profondeur d'implantation et la concentration atomique maximale étant réalisées, nous allons maintenant nous intéresser de plus près aux modifications microstructurales et aux propriétés de dureté et tribologiques du Ti-6Al-4V.

2. Caractérisation des couches implantées

Afin d'identifier les phases qui ont pu se former pendant l'implantation d'ions carbone, on utilise deux techniques : la spectrométrie RAMAN et la diffraction des rayons X, ces techniques apportant des informations complémentaires.

2.1 Spectrométrie RAMAN

2.1.1 Résultats obtenus avec une puissance du faisceau laser de 4 mW sur échantillon

Les pics D et G apparaissent dès la fluence de 20 U.A. (Figure V. 3). En comparant ces spectres au spectre théorique (Figure III. 19), nous voyons que les spectres obtenus sont plus proches du spectre du carbone amorphe théorique que celui de nano-cristaux de graphite.

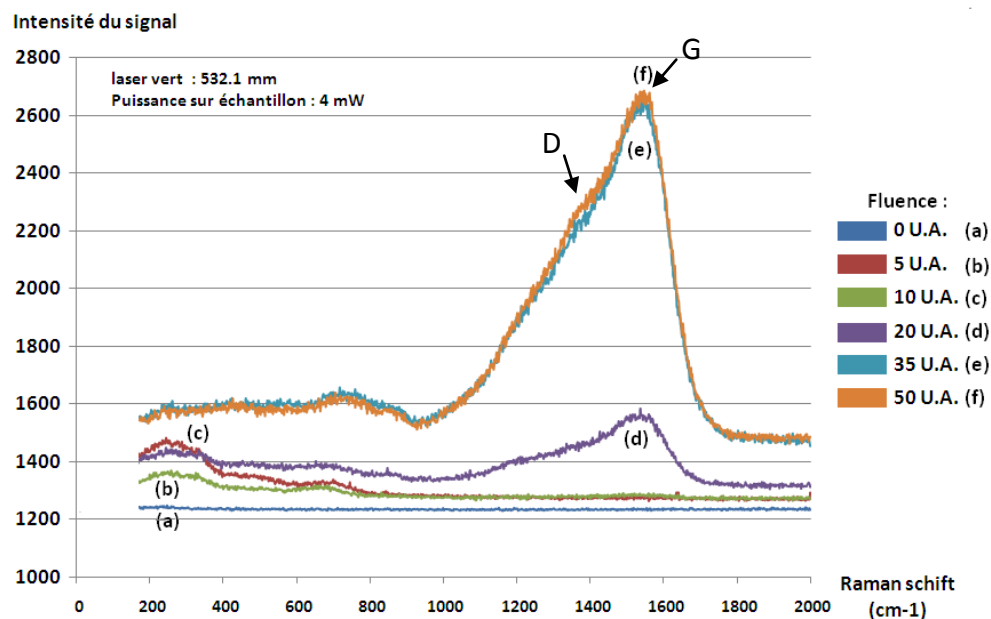


Figure V. 3 : Spectre RAMAN en fonction de la fluence pour une puissance sur échantillon de 4 mW

2.1.2 Résultats obtenus avec une puissance du faisceau laser supérieure à 4 mW sur échantillon

En augmentant la puissance à 20 mW, les pics D et G apparaissent à partir de la fluence de 10 U.A (Figure V. 4). Ces pics apparaissent aussi pour la fluence de 5 U.A. mais pour des puissances plus élevées (Figure V. 5). Cela laisse supposer la présence de carbone en solution solide dans l'échantillon. De plus, aucun de ces pics

Etude du système Ti-C

n'est détecté sur l'échantillon vierge, ce qui démontre que les pics détectés résultent bien de l'implantation ionique.

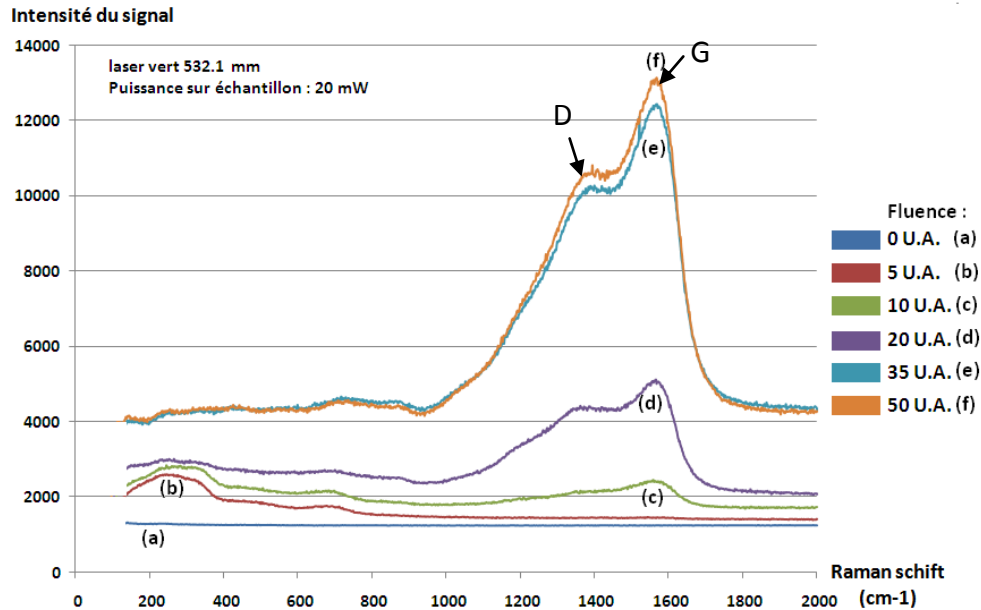


Figure V. 4 : Spectre RAMAN en fonction de la fluence pour une puissance sur échantillon de 20 mW

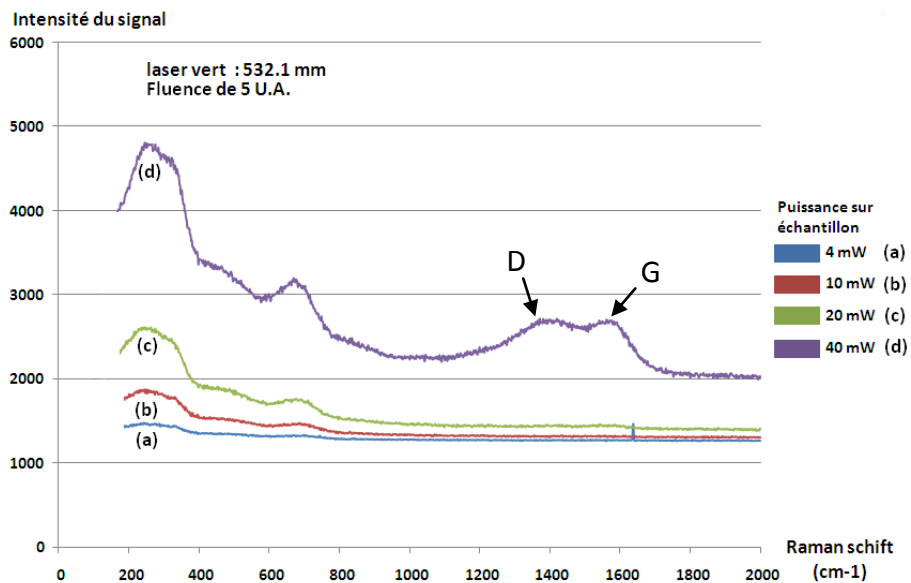


Figure V. 5 : Spectre RAMAN en fonction de la puissance du faisceau sur l'échantillon pour une fluence de 5 U.A.

2.1.3 Discussion

Le fait que les pics D et G ne soient présents qu'à partir de la fluence de 20 U.A. avec une puissance du laser de 4 mW sur l'échantillon indique que le carbone amorphe et les liaisons graphitiques ne se forment qu'à partir d'une fluence seuil. Cette hypothèse est en accord avec les résultats publiés par Fujihana & al [2] et Garcia & al [3] (formation de liaisons C-C pour des concentrations atomique de carbone supérieures à 33 %). Dans le cas des faibles fluences, le carbone se trouverait

Chapitre V

en solution solide dans l'échantillon et pourrait former les précipités lors de l'échauffement dû au laser de sonde [4].

Cependant la concentration atomique trouvée au RBS pour la fluence de 10 U.A. est de 43 % soit supérieure aux valeurs reportées par Garcia & al par analyse XPS pour la détection de liaisons C-C. Il est possible que le seuil de détection en spectroscopie Raman soit plus important que par XPS.

Après avoir ajusté par deux courbes de type gaussiennes les pics D et G obtenus pour les fluences 20, 35 et 50 U.A., nous avons calculé les rapports I_D/I_G . On trouve que ce rapport diminue avec l'augmentation de la fluence pour se stabiliser vers une valeur de 0.91 (Figure V. 6).

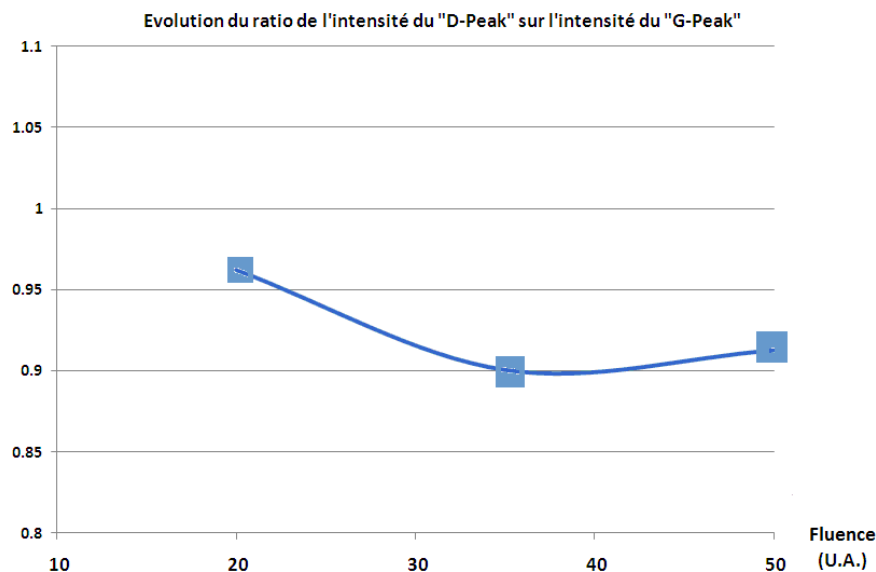


Figure V. 6 : Evolution du ratio I_D sur I_G en fonction de la fluence

Les expériences Raman montrent la formation (ou plus exactement la détection) de carbone désordonné et de liaisons graphitiques à partir d'une fluence seuil de 20 U.A. La quantité de ces deux types de liaisons augmente avec la fluence mais le rapport de ces deux quantités diminue légèrement pour se stabiliser vers 0.91. De plus, il semble que du carbone soit en solution solide dans la couche implantée dès les faibles fluences.

2.1.4 Comparaison des résultats obtenus sur les échantillons implantés avec différents ions

Pour un même nombre d'ions implantés, les échantillons implantés multi-éléments possèdent beaucoup moins de liaisons graphitiques et de carbone amorphe que les échantillons implantés mono-élément (Figure V. 7) et ils ont aussi un rapport I_D/I_G plus élevé (Figure V. 8). La présence d'oxygène est donc un frein à la formation des amas carbonés et de plus, favorise la formation de carbone amorphe.

Etude du système Ti-C

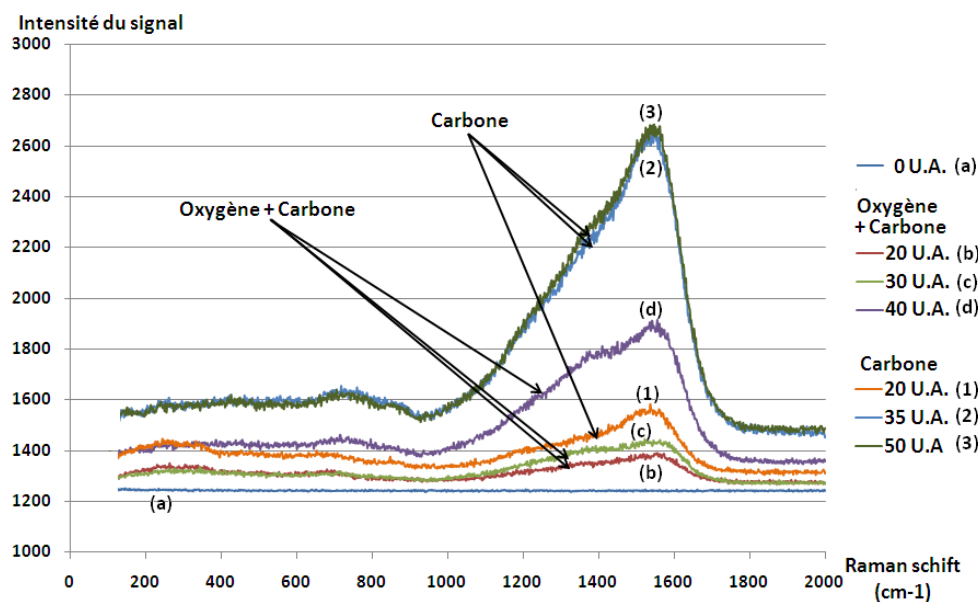


Figure V. 7 : Spectres RAMAN en fonction de la fluence et de l'implantation réalisée

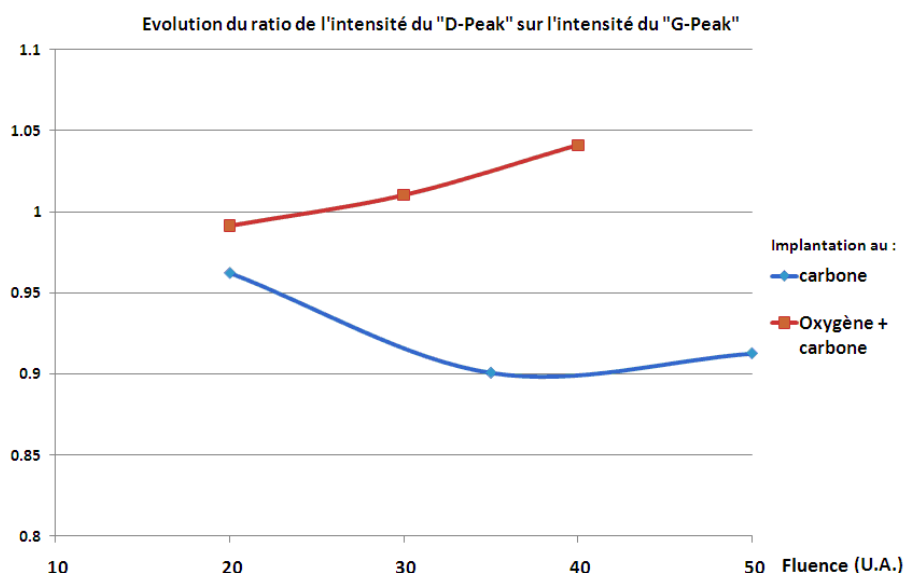


Figure V. 8 : Evolution du ratio I_D sur I_G en fonction de la fluence et des ions implantés

2.2 Analyse par diffraction de rayons X en incidence rasante

Comme pour les implantations multi-éléments, la nature des précipités formés lors des implantations va être déterminée par diffraction de rayons X.

2.2.1 Identification de phases créées par implantation d'ions carbone

Les diagrammes de diffraction en incidence rasante sont donnés sur les Figures V. 9, V. 10 et V. 11 pour un angle d'incidence de 1° . La profondeur analysée à cette incidence est d'environ de 450 nm, donc supérieure à l'épaisseur de la couche implantée (inférieure à 200 nm), ce qui explique la présence des raies du titane α . Sur ces trois diffractogrammes, de nouveaux pics caractéristiques du carbure de titane apparaissent pour les échantillons implantés. En revanche, les pics du graphite sous

Chapitre V

forme hexagonale sont absents. Les liaisons graphitiques observées par Raman proviennent probablement d'amas graphitiques dont les raies de diffraction sont trop large pour être détectées en diffraction de rayons X.

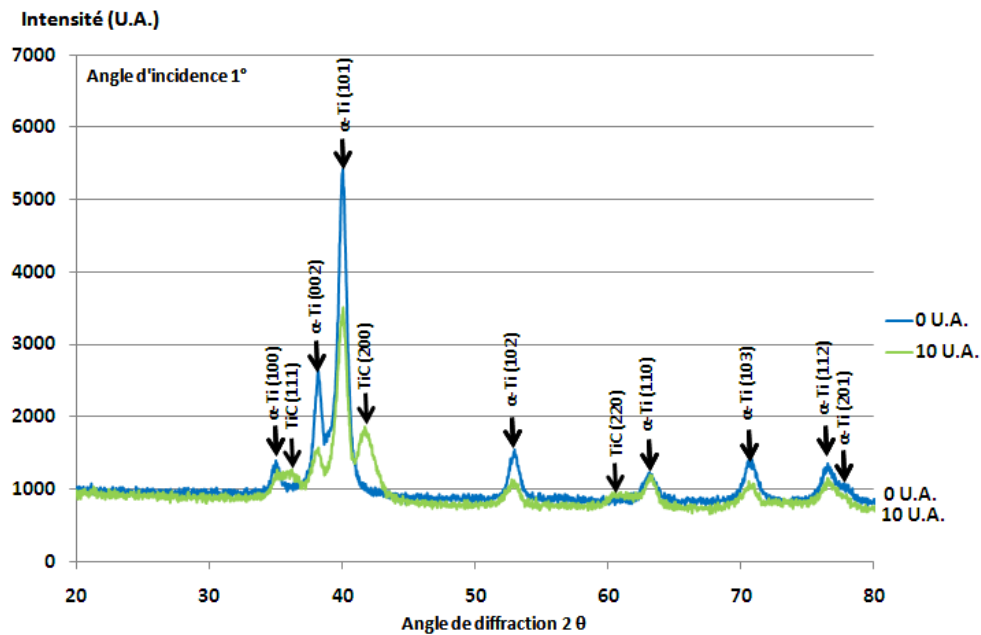


Figure V. 9 : Diagramme de diffraction pour les échantillons non irradié et irradié à 10 U.A.

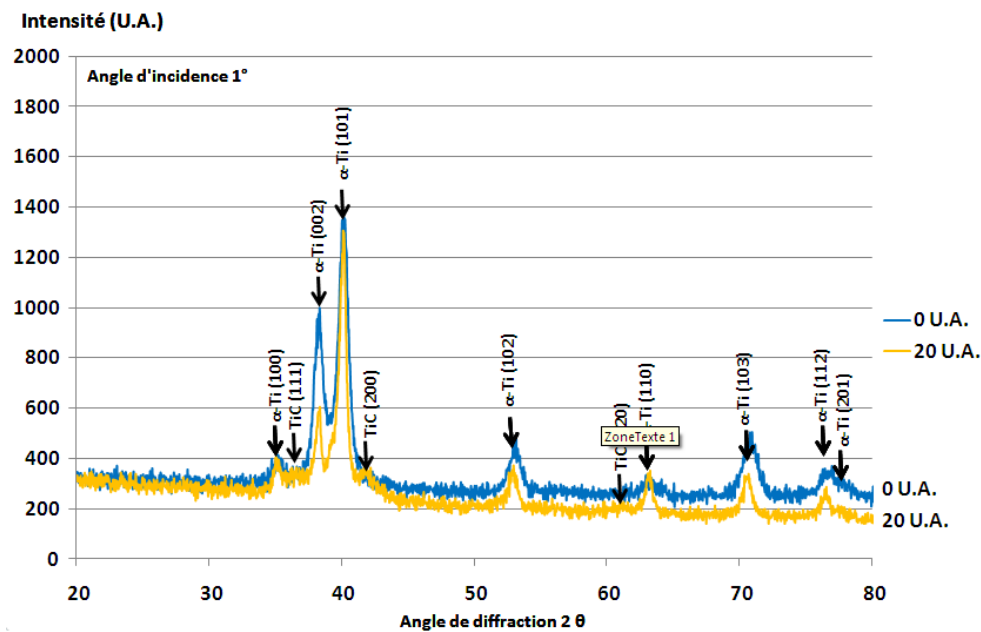


Figure V. 10 : Diagramme de diffraction pour les échantillons non irradié et irradié à 20 U.A.

Etude du système Ti-C

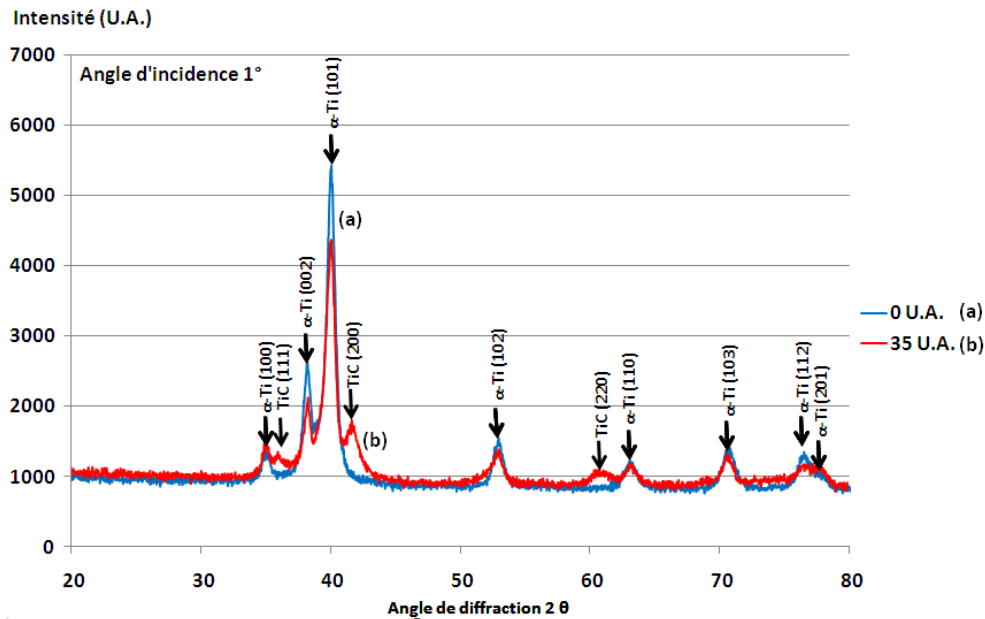


Figure V. 11 : Diagramme de diffraction pour les échantillons non irradié et irradié à 35 U.A.

3.2.2 Evolution des paramètres de mailles

Dans les Tableaux V. 2 et V. 3 nous avons représenté les paramètres de mailles a et c de l' α -Ti et le paramètre a du carbure de titane en fonction de la fluence pour l'angle d'incidence des rayons X de 0.5° :

- Le paramètre de maille a de l' α -Ti n'a pas été modifié significativement après l'implantation d'ions carbone.
- Le paramètre de maille c de l' α -Ti a subi quelques modifications : il a augmenté après l'implantation de carbone par rapport au paramètre de maille de l'échantillon non implanté. Cependant, il n'est pas possible de discriminer une tendance en fonction de la fluence d'implantation. Cette augmentation peut être liée à du carbone situé en position interstitielle dans la maille hexagonale du titane ou à la création de défauts d'irradiation.
- Le paramètre de maille du carbure de titane ne varie pas avec la fluence, ce qui n'est pas étonnant puisque la contribution majoritaire provient d'une zone non affectée par l'implantation.

Fluence	Paramètres de mailles : alpha Ti	
	a (Å)	c (Å)
0	2.95	4.69
10	2.95	4.72
20	2.95	4.71
35	2.95	4.70

Tableau V. 2 : Evolution des paramètres de mailles a et c de l' α -Ti en fonction de la fluence pour un angle d'incidence de 0.5°

Chapitre V

Fluence	Paramètre de maille : Ti-C
	a (Å)
10	4.32
20	4.32
35	4.32

Tableau V. 3 : Evolution du paramètre de maille c de l' α -Ti en fonction de la fluence pour un angle d'incidence de 0.5°

2.2.2 Discussion

La valeur du paramètre de maille a du carbure de titane trouvé est donc de 4.32 Å pour ces trois fluences. Ces résultats sont, en partie, en désaccord avec ceux trouvés par Guemaz & Al [5,6] : ces derniers ont reporté une augmentation du paramètre de maille avec la fluence.

Ils trouvent cependant la valeur de 4.317 Å pour une concentration atomique de 43 % de carbone dans le titane, or l'échantillon implanté avec une fluence de 10 U.A. à une concentration atomique de 44%. Les valeurs étant assez proches, il semble que le paramètre de maille du carbure de titane augmente avec l'augmentation de la concentration atomique jusqu'à la concentration limite de 43%, puis sature à la valeur de 4.32 Å.

2.2.3 Comparaison des résultats obtenus sur les échantillons implantés avec différents ions

Dans les deux cas l'implantation conduit à la formation de carbure de titane, cependant l'implantation multi-éléments a créé d'autres précipités que nous n'avons pu identifier et a induit une amorphisation de l'échantillon pour les fortes fluences.

Par ailleurs, l'intensité des pics de carbure de titane est beaucoup plus importante dans l'implantation monoélément.

2.3 Analyse par spectroscopie de photoélectrons X

2.3.1 Identification des liaisons formées par implantation d'ions carbone

Une analyse XPS en profondeur a été réalisée sur l'échantillon implanté avec une fluence de 50 U.A. (Figure V. 12). L'analyse de ces spectres révèle la présence des liaisons C-C et Ti-C comme détectées précédemment mais aussi la présence de liaisons Ti-O₂ en extrême surface de la couche implantée.

Les liaisons C-C se trouvent dans la partie supérieure de la couche implantée et au-dessus d'une couche de Ti-C. En mesurant à l'aide d'un profilomètre la profondeur du trou creusé par le faisceau d'argon, on trouve, après 1680 s, une profondeur de 520 nm +/- 40 nm. Les liaisons C-C sont localisées dans une couche d'épaisseur d'environ 200 nm et les liaisons Ti-C entre 180 et environ 300 nm (en faible quantité).

Etude du système Ti-C

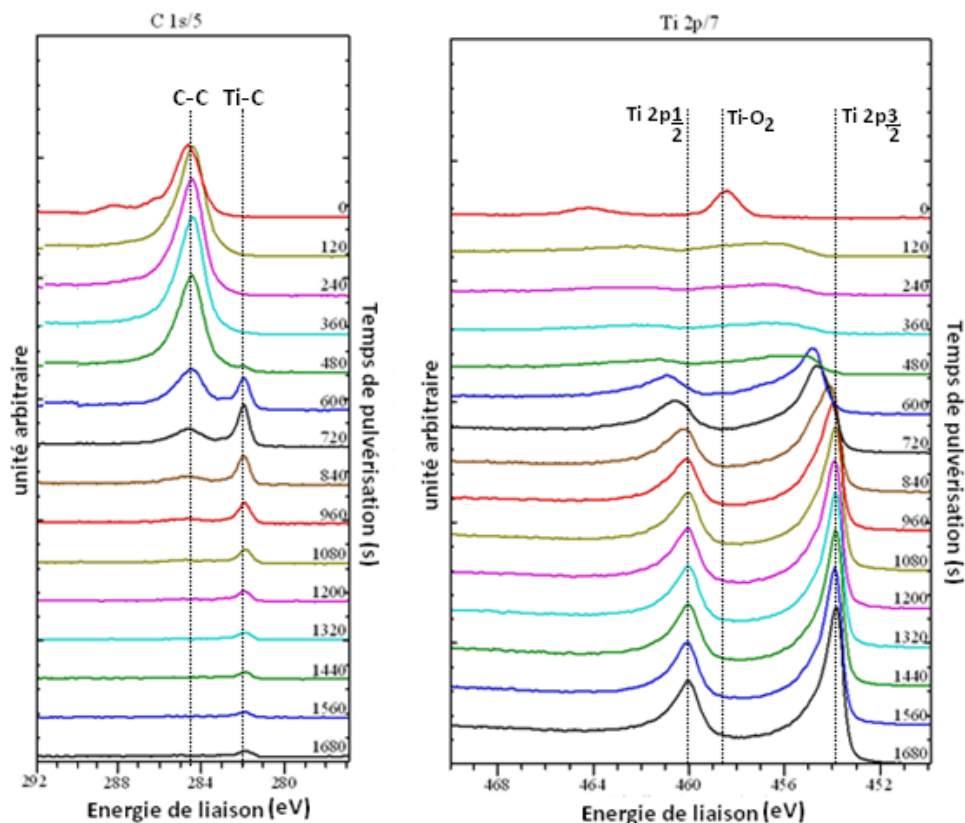


Figure V. 12 : Spectres XPS C 1s et Ti 2p du Ti-6Al-4V implantés avec des ions carbones et à une fluence de 50 U.A.

2.3.2 Comparaison des résultats obtenus sur les échantillons implantés avec différents ions

Dans les deux cas, après l'implantation, des liaisons C-C et Ti-C ont été formés et du Ti-O₂ détecté à la surface de l'échantillon. La principale différence est que dans le cas de l'implantation d'ions carbone, les liaisons C-C se trouvent au-dessus d'une couche de Ti-C alors que dans le cas de l'implantation multi-éléments les deux couches sont confondues.

Viviente & al ont étudié par analyses XPS les liaisons obtenus en fonction de la profondeur et de la fluence (de $1 \cdot 10^{18}$ à $8 \cdot 10^{18}$ ions par cm² à une énergie de 75 keV) (Figure V. 13). Nous voyons que pour les faibles fluences les liaisons Ti-C et C-C coexistent (figure a) alors que pour des fluences plus importantes les liaisons C-C prédominent.

Dans notre cas, il est difficile de juger puisque l'échantillon implanté multi-éléments à 40 U.A. dont 27 U.A. d'ions carbone possède presque deux fois moins d'ions carbone que l'échantillon implanté au carbone seul à 50 U.A. Les résultats trouvés pour les deux échantillons semblent donc cohérents avec ceux reportés dans la littérature.

Chapitre V

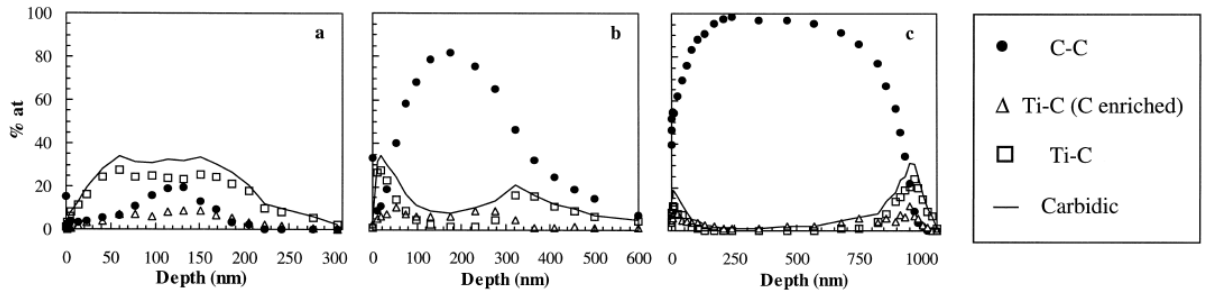


Figure V. 13 : Concentration atomique en surface du Ti-6Al-4V implanté avec des ions carbonés à 75keV pour : a) une fluence de 1×10^{18} ions par cm², b) une fluence de 4×10^{18} ions par cm² et c) une fluence de 8×10^{18} ions par cm² [7]

2.4 Conclusion de l'analyse cristallographique

L'implantation de carbone dans le Ti-6Al-4V conduit à la formation de carbure de titane ainsi que de carbone en solution solide dès les faibles fluences. A partir de la fluence de 20 U.A, du carbone amorphe et des liaisons graphitiques apparaissent. Cependant, aucun pic du graphite n'a été observé en diffraction des rayons X, les liaisons doivent donc se trouver sous forme d'agrégats de carbone dans la matrice de titane et / ou dans le carbone amorphe.

3. Propriétés mécaniques des échantillons

3.1 Rappel

On a vu, que l'implantation multi-éléments augmentait la dureté et améliorait les propriétés tribologiques du Ti-6Al-4V et que ces améliorations étaient corrélées avec la présence de carbone amorphe et de liaisons graphitiques. De même l'implantation d'oxygène améliore lui aussi les performances tribologiques, les résultats obtenus par l'implantation d'oxygène dans le Ti-6Al-4V sont décrits en annexe. On va maintenant étudier les améliorations induites par l'implantation d'ions carbone.

3.2 Dureté

3.2.1 Résultats obtenus

La Figure V. 14 montre les mesures de dureté par nano-indentation sur les différents échantillons de Ti-6Al-4V implantés par des ions carbone.

Etude du système Ti-C

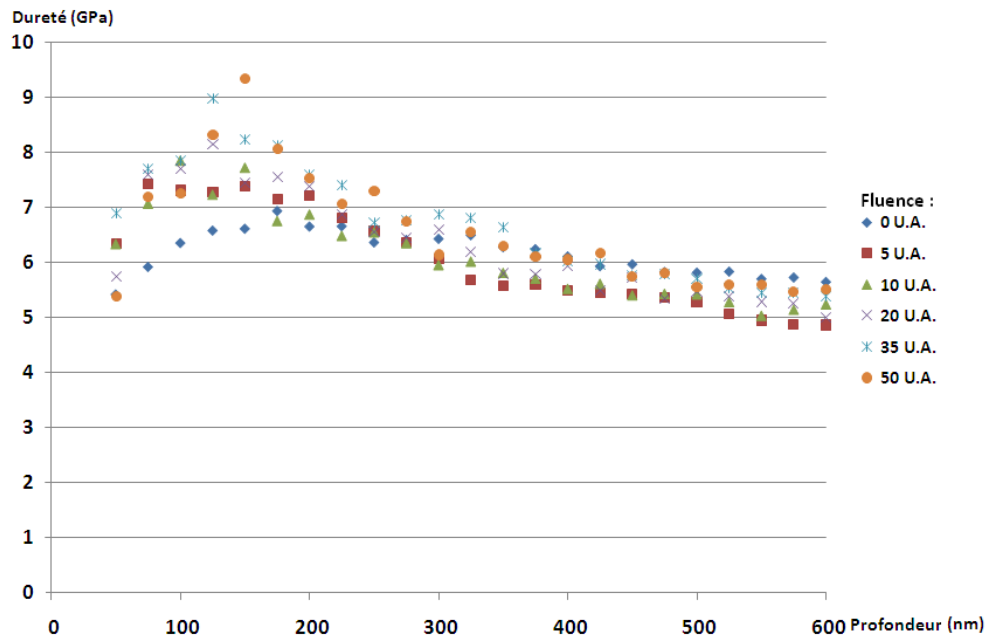


Figure V. 14 : Courbes de nanoindentation : dureté (GPa) en fonction de la profondeur (nm)

Les mesures montrent clairement une augmentation de la dureté de tous les échantillons implantés par rapport à l'échantillon poli non implanté. De plus, la dureté maximale augmente avec la fluence et malgré une fluence élevée de 50 U.A. aucune saturation n'a été observée (Figure V. 15).

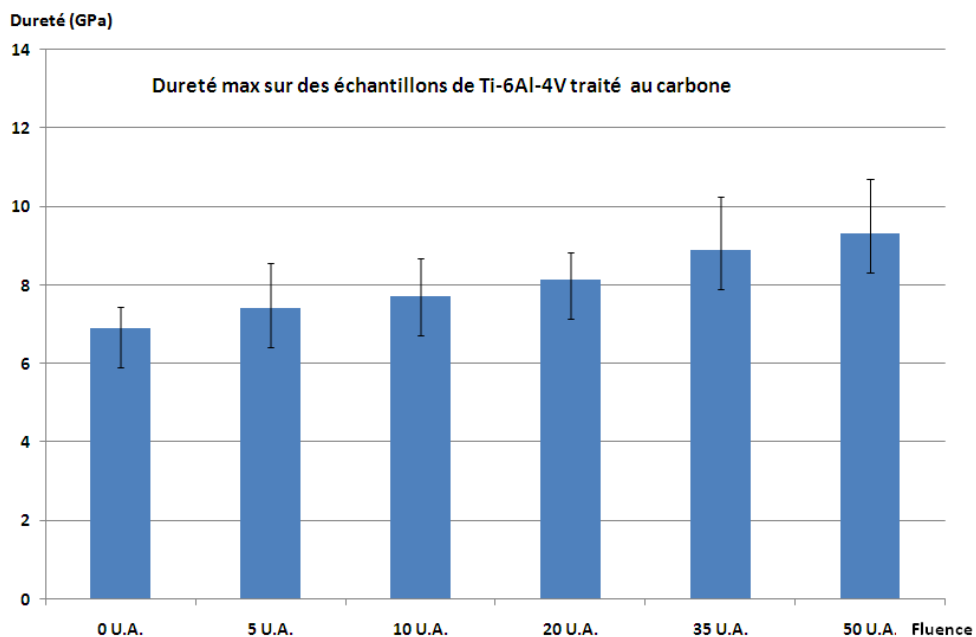


Figure V. 15 : Dureté maximale par nanoindentation en fonction de la fluence d'implantation dans les échantillons de Ti-6Al-4V

Chapitre V

3.2.2 Comparaison des résultats obtenus sur les échantillons implantés avec différents ions

A fluence équivalente, l'implantation multiéléments augmente plus la dureté du Ti-6Al-4V que l'implantation d'ions carbone (Figure V. 16). On peut noter que pour l'échantillon implanté multiéléments à la fluence de 30 U.A, où la proportion de carbone est plus importante, on retrouve une augmentation de dureté proche de celle observée dans les échantillons implantés en carbone seul.

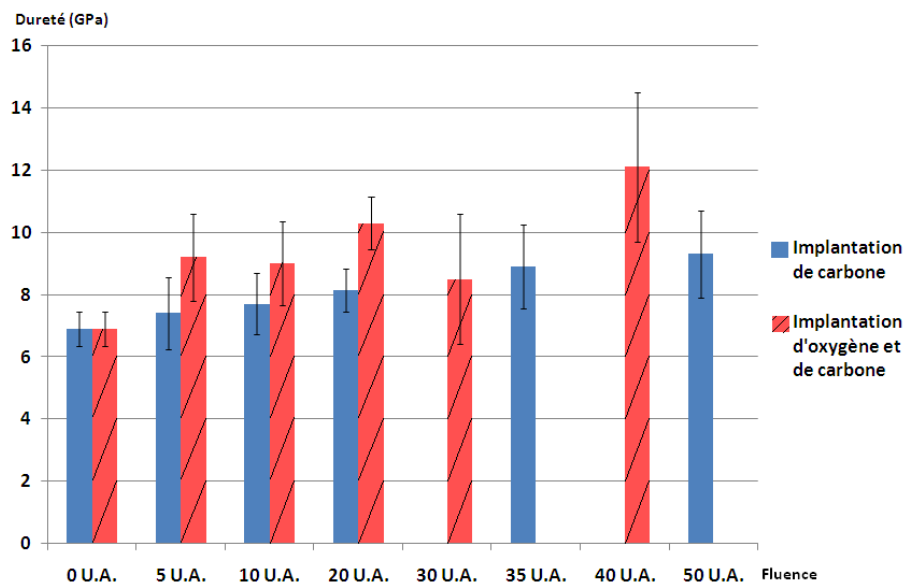


Figure V. 16 : Dureté maximale mesurée par nanoindentation en fonction de la fluence et des ions implantés

Tous ces résultats montrent que la dureté du Ti-6Al-4V augmente proportionnellement avec la fluence. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés tribologiques obtenus par l'implantation d'ions carbone.

3.3 Propriétés tribologiques

Nous rappelons que nous avons vu au chapitre précédent que les performances tribologiques du Ti-6Al-4V implanté multi-éléments étaient améliorées significativement à partir de la fluence de 20 U.A. mais les performances ont saturées à partir de cette fluence. Dans le cas de l'implantation d'ions oxygène, une amélioration significative des performances tribologiques n'a été observée que pour une fluence de 20 U.A (voir annexe).

3.3.1 Coefficient de friction

La Figure V. 17 montre le coefficient de friction en fonction du nombre de tours pour chaque échantillon avec :

- Bille en alumine
- Charge de 0.25 N.
- Diamètre de rotation de 12 mm

Etude du système Ti-C

Tous les échantillons implantés présentent une amélioration du coefficient de friction plus ou moins marquée par rapport à l'échantillon non implanté. Pour tous les échantillons implantés, le coefficient de friction initial a une valeur assez faible d'environ 0.22. Ce faible coefficient de friction perdure sur un nombre de tours qui dépend beaucoup de la fluence. En effet, pour les fluences de 5 et 10 U.A. le coefficient de friction reste inférieur à 0.5 pendant environ 100 tours alors que l'échantillon implanté à la fluence de 20 U.A. présente, un réel changement tribologique : le coefficient de friction est resté faible sur plus de 2500 tours. En augmentant la fluence d'implantation, cette amélioration continue sur plus de 6300 tours dans le cas de la fluence à 50 U.A. De plus les performances de cet échantillon sont très intéressantes : le coefficient de friction est beaucoup moins perturbé que pour les autres échantillons, cela nous donne une première information sur l'usure de l'échantillon qui est donc plus progressive et moins brutale que pour ceux implantés avec des fluences plus faibles.

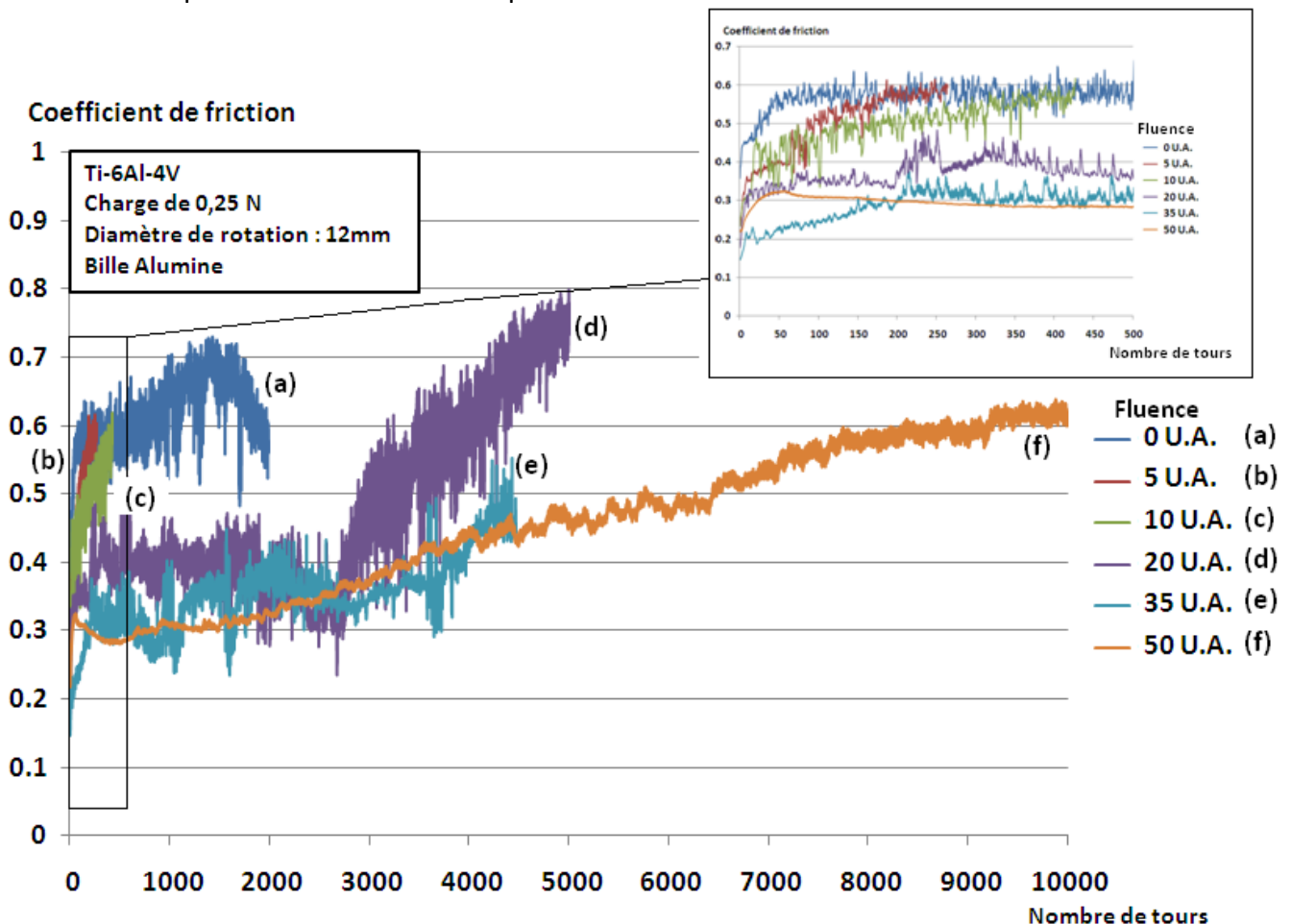


Figure V. 17 : Coefficient de friction des échantillons de Ti-6Al-4V carburés en fonction du nombre de tours

D'autres tests tribologiques ont été effectués avec une charge plus élevée. Dans les deux cas, on remarque que les performances tribologiques augmentent avec la fluence et que les performances sont concrètement améliorées à partir de la fluence seuil de 20 U.A. (Figure V. 18). De plus, le fait de doubler la charge de la bille

Chapitre V

d'alumine fait diminuer le nombre de tours avant usure abrasive d'un facteur compris entre 2.5 et 5 selon la fluence d'implantation. Ce résultat a déjà été observé par J.C. Pivin qui a montré que la cinétique de l'usure dépend de manière critique de la pression de contact à la surface de l'échantillon [8].

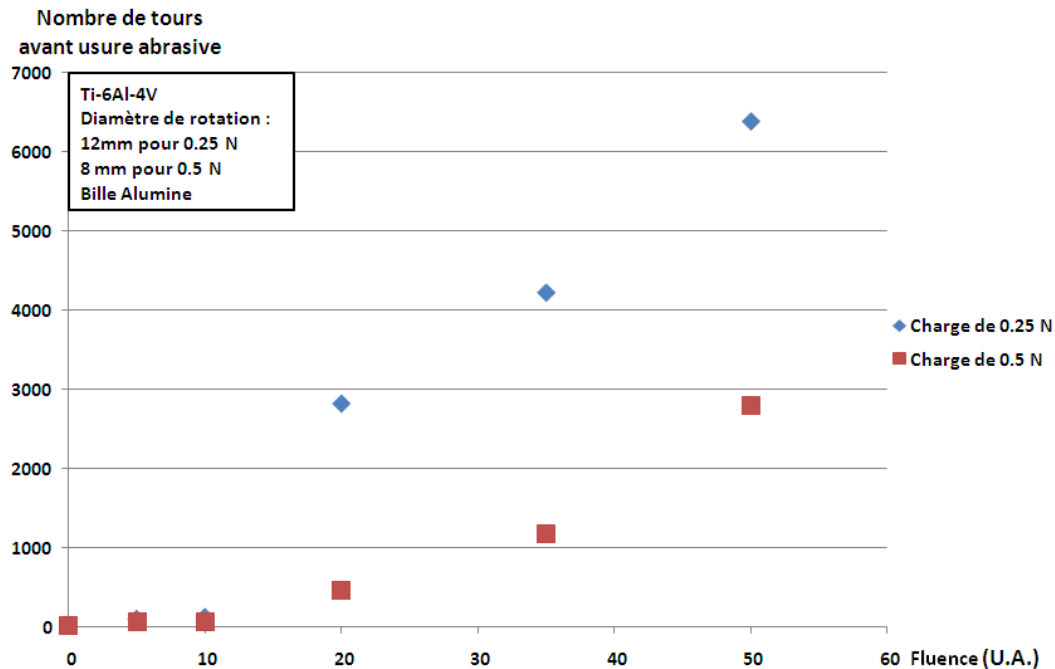


Figure V. 18 : Nombre de tours avant usure abrasive en fonction de la fluence pour deux charges

Le nombre de tours avant usure abrasive est donc fortement augmenté avec l'augmentation de la fluence. Il est maintenant intéressant de regarder le comportement vis-à-vis de l'usure des échantillons implantés.

3.3.2 Résistance à l'usure

Afin d'avoir une idée du comportement face à l'usure, on réalise, sur chaque échantillon implanté, un test tribologique (conditions identiques au chapitre précédent) (Figure V. 19) :

- 200 tours,
- Charge de 0.5 N
- Diamètre de rotation de 6 mm
- Bille en Acier

Les échantillons avec des fluences supérieures à 20 U.A. ne sont pas dans le régime d'usure abrasive après 200 tours alors que ceux implantés avec des fluences inférieures le sont (Figure V. 20). Nous mesurons alors la largeur de la trace au microscope optique. On constate que dans les conditions du test les échantillons avec les fluences de 5 et 10 U.A. présentent une usure supérieure à l'échantillon non implanté alors que pour ceux avec des fluences à partir de 20 U.A. l'usure diminue (Figure V. 21). On remarque donc que, comme pour le coefficient de friction, la résistance à l'usure n'est améliorée qu'à partir de la fluence de 20 U.A.

Etude du système Ti-C

Cependant pour réaliser un test normalisé de l'usure, il faut mesurer le volume de la trace à l'aide d'un profilomètre, mais n'ayant pas cet appareil à disposition seule la mesure de la largeur de la trace est possible dans notre cas.

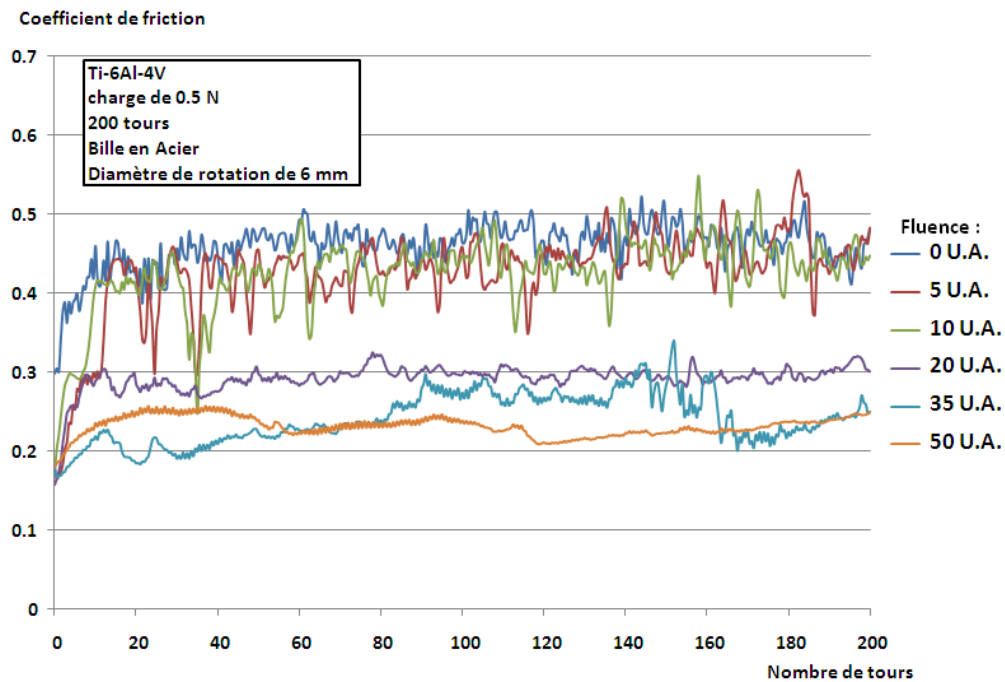


Figure V. 19 : Evolution du coefficient de friction pour une charge de 0.5 N pour un test de 200 tours

Chapitre V

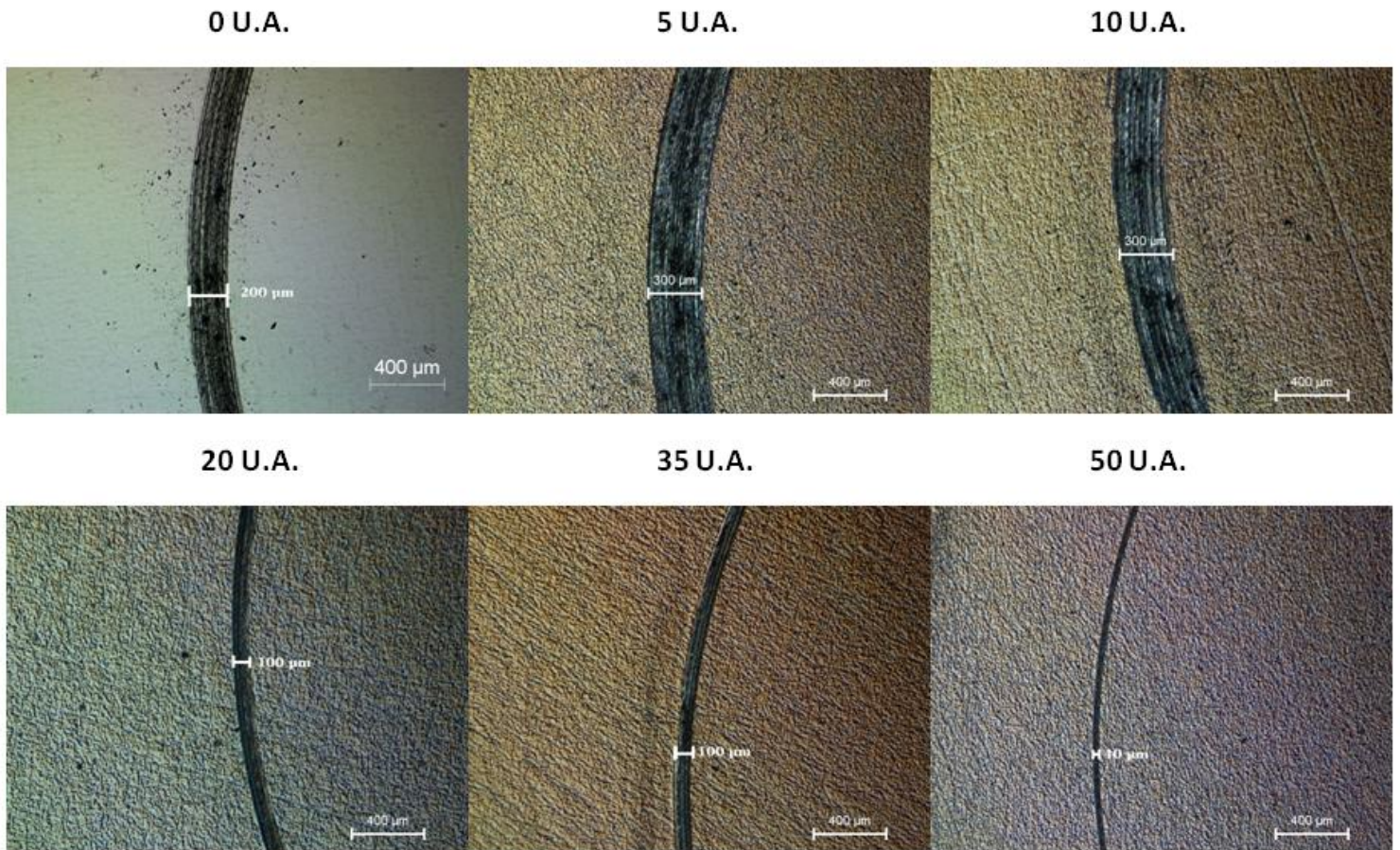


Figure V. 20 : Evolution de la largeur de la trace de l'usure après un test tribologique de 200 tours avec une charge de 0.5 N et une bille en Acier sur un diamètre de rotation de 6 mm

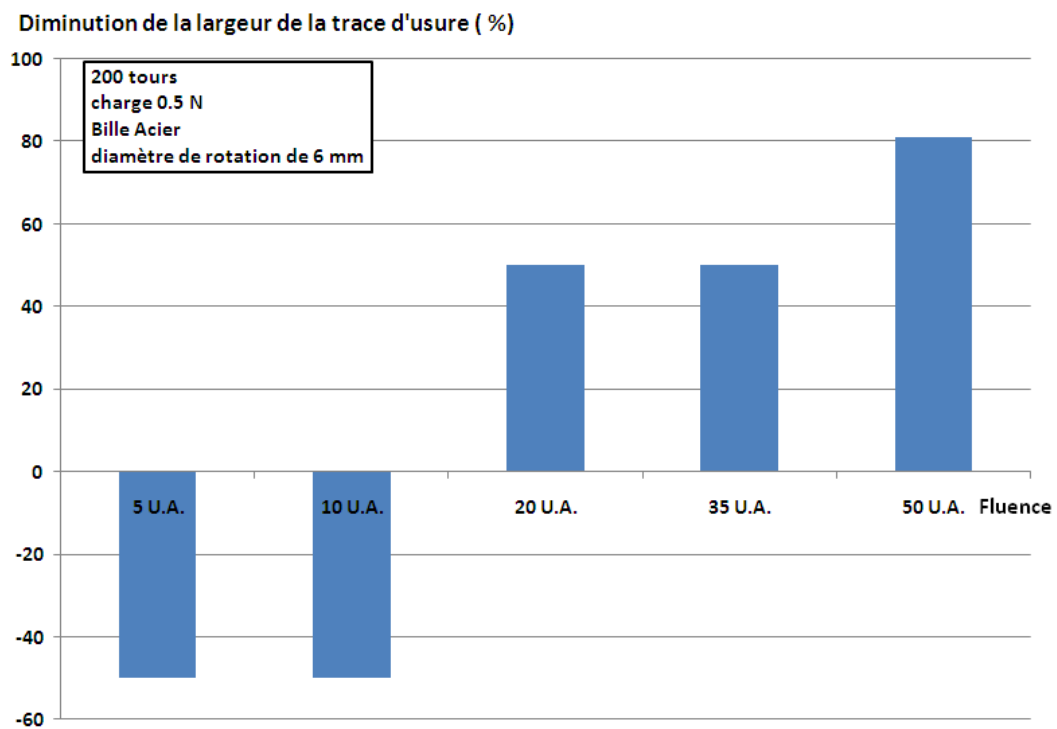


Figure V. 21 : Comparaison de la diminution de l'usure en fonction de la fluence

Etude du système Ti-C

Ces résultats nous permettent de conclure que la résistance à l'usure augmente avec la fluence d'implantation et qu'il y a une fluence seuil (20 U.A.) en dessous de laquelle la résistance à l'usure n'est pas améliorée mais au contraire dégradée.

3.3.3 Comparaison des résultats tribologiques obtenus sur les échantillons implantés avec différents ions

L'influence de l'ion implanté sur le comportement tribologique est importante (Figure V. 22) : les performances obtenues par l'implantation multiéléments sont nettement inférieures à celles obtenues par l'implantation mono-élément. Dans ce dernier cas, l'amélioration des performances tribologiques ne présentent pas de saturation comme pour l'implantation des multiéléments. La performance obtenue par l'implantation d'oxygène jusqu'à la fluence de 20 U.A. (Annexe) est encore supérieure à celle de l'implantation multi-éléments. Pour des fluences supérieures à 20 U.A., les performances obtenues par l'implantation multi-éléments, en fonction de la fluence, sont comprises entre celles obtenues par l'implantation d'ions carbone seul et celles obtenues par l'implantation d'ions oxygène seul.

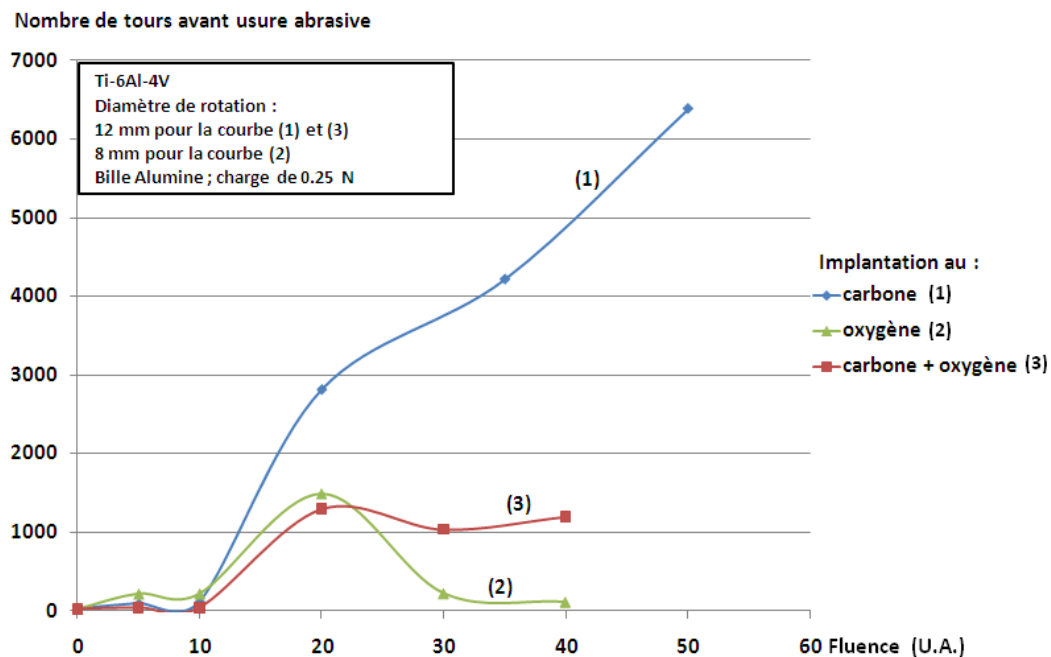


Figure V. 22 : Nombre de tours avant usure abrasive en fonction de la fluence et de l'ion implanté

Afin d'évaluer la contribution des ions carbone lors de l'implantation multi-éléments nous évaluons, à partir des données RBS, pour chaque échantillon implanté la fluence équivalente de chaque élément (Tableau V. 4).

Chapitre V

Fluence d'ions totale (U.A.)	Fluence d'ions carbone (U.A.)	Fluence d'ions oxygène (U.A.)
10	7	3
20	14	6
30	23.5	6.5
40	28	12

Tableau V. 4 : Contribution en U.A. de chacun des ions lors de l'implantation multiéléments

En traçant le nombre de tours avant l'usure abrasive en fonction de la fluence d'ions carbone implanté dans les deux types d'implantation réalisées, nous observons que le 20 U.A. en implantation multiéléments (14 U.A. d'ions carbone) est en fait en accord avec les résultats trouvés lors de l'implantation de carbone (Figure V. 23). Cela nous informe que la fluence seuil d'implantation d'ions carbone nécessaire à l'amélioration des propriétés tribologiques est comprise entre 10 et 14 U.A.

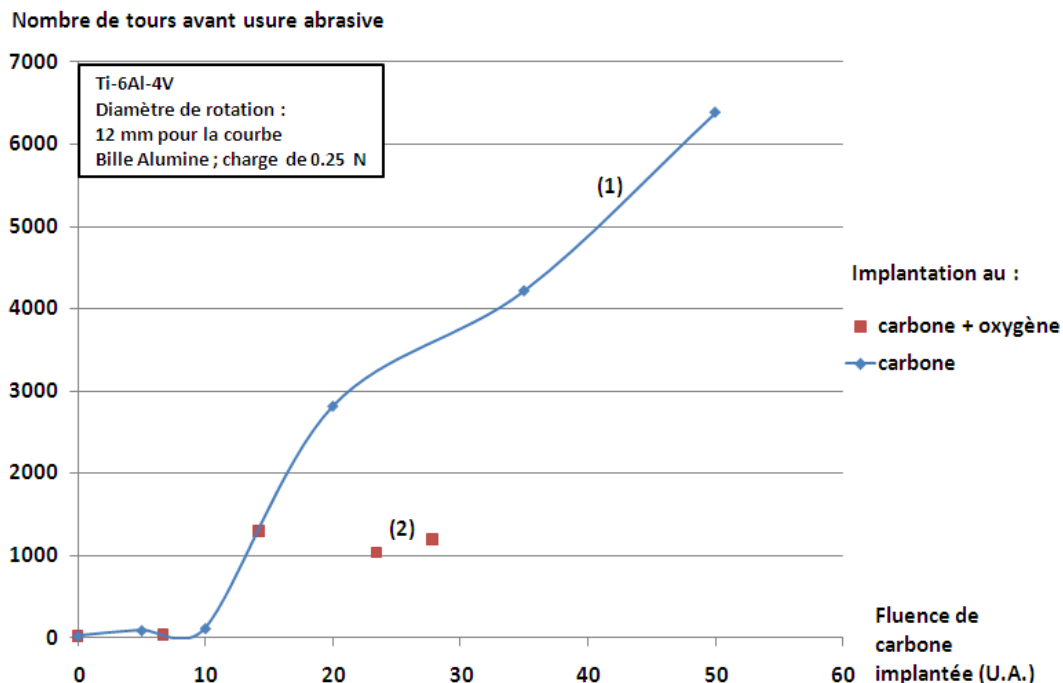


Figure V. 23 : Nombre de tours avant usure abrasive en fonction de la fluence d'ions carbone implanté

La différence de comportement observé après implantation mono-élément ou multi-éléments est certainement liée à la présence de l'oxygène qui modifie la microstructure. On atteint alors le régime abrasif à trois corps plus rapidement que dans les autres cas d'implantation. Cette hypothèse est confortée par la brusque augmentation du coefficient de friction après un régime de coefficient peu élevé.

3.4 Conclusion

L'implantation de carbone augmente à la fois la dureté, le coefficient de friction et la résistance à l'usure du Ti-6Al-4V. Les performances sont croissantes avec la fluence d'implantation, cependant il y a une fluence seuil en dessous de laquelle il n'y a pas d'amélioration tribologiques.

Etude du système Ti-C

Cependant alors que la dureté est plus grande dans le cas de l'implantation multi-éléments, l'amélioration des propriétés tribologiques est beaucoup plus importante dans le cas de l'implantation mono-élément.

Dans le cas où l'on souhaite obtenir un très bon comportement tribologique après une implantation ionique, l'implantation conjointe d'ions oxygène et carbone n'est pas un bon choix. Ce résultat a une conséquence très importante : pour avoir des performances tribologiques optimales après une implantation d'ions carbone, il faudra éviter toute contamination par l'oxygène.

4. Origine des mécanismes d'amélioration des propriétés mécaniques

Les résultats trouvés dans les paragraphes précédant sur les effets de l'implantation d'ions carbone sur la microstructure et les propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V sont résumés dans le Tableau V. 5 ci-dessous.

	Fluence inférieure à 10 U.A.	Fluence supérieure à 20 U.A.
Phases / Liaisons formées	TiC Carbone en solution solide	TiC Carbone en solution solide Liaisons C-C graphitiques Carbone amorphe
Propriétés mécaniques et tribologiques	Augmentation de la dureté Légère amélioration du coefficient de friction Dégradation de la résistance à l'usure	Augmentation de la dureté Bonne amélioration du coefficient de friction Augmentation de la résistance à l'usure

Tableau V. 5 : Résumé des résultats du chapitre IV

4.1 Augmentation de la dureté

Le durcissement du titane après implantation de carbone est attribué dans la littérature à la formation d'une couche continue de carbure de titane très dure [3, 6, 9, 10]. D'après Wenzel [11], l'augmentation relative de la dureté est proportionnelle à la concentration de carbone dans le titane.

La Figure V. 24 nous montre la comparaison de l'augmentation relative de la dureté de nos échantillons et les duretés obtenues par certains auteurs [3, 6, 9, 11, 12]. Les duretés obtenues lors de notre implantation d'ions carbone (cercle orange sur la Figure V. 24) sont semblables à celle obtenues par Garcia & Al [3].

Chapitre V

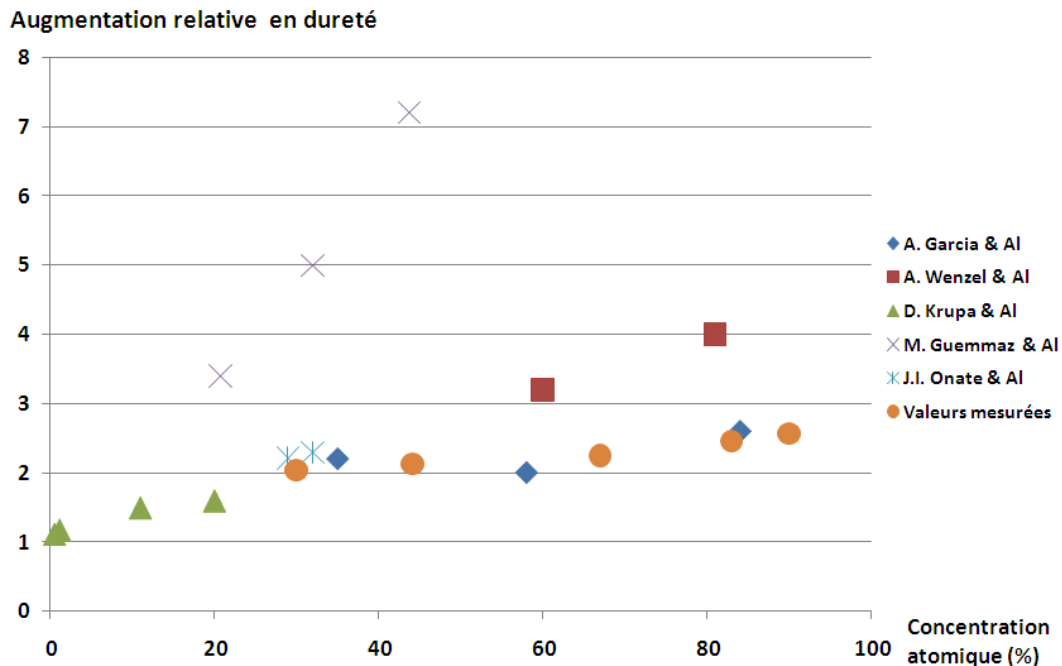


Figure V. 24 : Augmentation relative en dureté en fonction de la concentration atomique en carbone dans le titane

Au vu de ces résultats :

1) La dureté augmente avec la fluence et il ne semble pas y avoir de saturation.

2) L'augmentation relative de la dureté mesurée est un peu plus faible que celle trouvée par d'autres auteurs : ceci peut être dû au fait que l'énergie d'implantation des ions était plus faible que celle utilisée par les autres auteurs et que par conséquent, notre mesure de dureté était plus influencée par le substrat.

3) L'augmentation de la dureté a sûrement été provoquée par la formation d'une phase dure de carbure de titane (DRX, XPS), comme cela a été conclu par divers auteurs dans la littérature [3, 6, 9, 10].

4.2 Propriétés tribologiques

Nous avons montré au paragraphe 3.3 que les performances tribologiques augmentent avec la fluence à partir d'une fluence seuil (20 U.A.).

De plus les pics de carbone amorphe et des liaisons graphitiques sont détectés, en spectrométrie Raman, uniquement pour des fluences égales ou supérieures au 20 U.A. (Figure V. 3) et augmente avec la fluence. On peut donc supposer que l'amélioration tribologique est liée à la présence de ces liaisons carbone (amorphe ou graphitique).

Pour vérifier cette hypothèse, des analyses supplémentaires en spectrométrie Raman ont été effectuées dans les mêmes conditions qu'au paragraphe 4.2 du

Etude du système Ti-C

chapitre IV. Les mesures effectuées pour les fluences de 50 et 35 U.A. sont montrées sur les Figures V. 25 et V. 26.

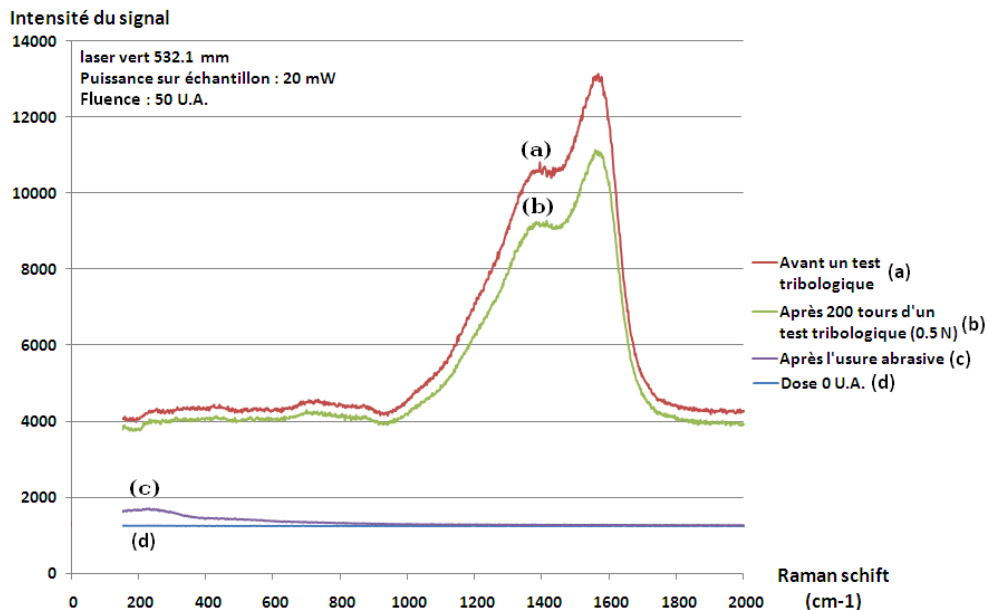


Figure V. 25 : Evolution du spectre RAMAN pour une fluence de 50 U.A. : (a) avant un test tribologique, (b) après un test tribologique mais avant usure abrasive, (c) après usure abrasive

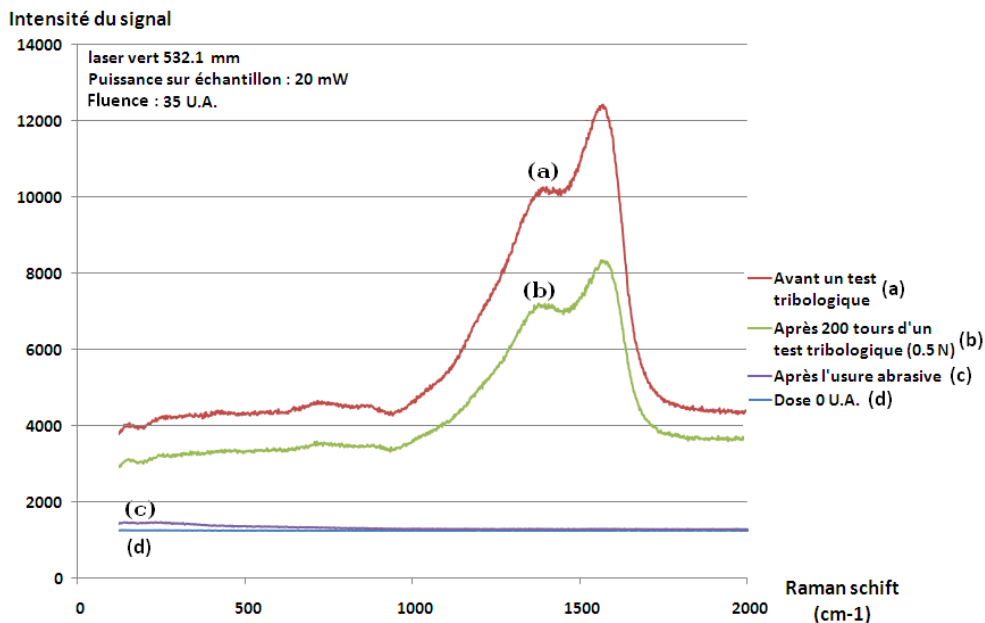


Figure V. 26 : Evolution du spectre RAMAN pour une fluence de 35 U.A. : (a) avant un test tribologique, (b) après un test tribologique mais avant usure abrasive, (c) après usure abrasive

Dans le cas où l'usure abrasive n'a pas été atteinte, on observe toujours les pics caractéristiques du carbone amorphe et des liaisons graphitiques (spectres (b)), cependant leur intensité a diminué par rapport à la mesure de l'échantillon avant le test tribologique. Dans la zone où le coefficient de friction a atteint le régime de l'usure abrasive (spectres (c)), ces deux éléments ne sont plus détectés. Ces tests ont aussi été effectués avec une fluence de 20 U.A. avec des résultats identiques.

Chapitre V

Tous ces résultats nous permettent de conclure que l'amélioration du coefficient de friction est corrélée avec la quantité de carbone amorphe et de liaisons graphitiques. Des conclusions identiques ont été trouvées par J.C. Sánchez-López & Al [13] : ces deux éléments auraient un effet de « lubrifiant » [14].

Un moyen de détection rapide de l'amélioration du coefficient de friction est, par conséquent, de réussir à mesurer en spectrométrie Raman les pics D et G avec une puissance de 4 mW à la surface de l'échantillon.

L'origine de l'amélioration de la résistance à l'usure est plus difficile à estimer, mais nous avons vu qu'on formait du carbure de titane dès les faibles fluences or la résistance à l'usure est dégradée pour les faibles fluences. La formation du carbure titane n'est donc pas suffisante pour expliquer cette amélioration, nous pouvons donc aussi l'associer à la formation de carbone amorphe et de liaisons graphitiques et/ou à la formation conjointe de ces deux éléments et du carbure de titane ce que suggère Onate & Al [11].

En couplant tous ces résultats avec ceux obtenus par l'analyse RBS, nous voyons que les améliorations sont observées à partir de la concentration atomique de 67 %. Or d'après Viviente, Garcia, Alonso & Al, il y a formation des liaisons C-C à partir de la concentration atomique en carbone de 33 % [3, 7, 15]. En se basant sur ce résultat, l'échantillon implanté à la fluence de 10 U.A (concentration atomique de 44 %) devrait comporter ces liaisons graphitiques : cependant elles sont probablement en quantité trop faible pour être détectées en Raman et avoir une influence notable sur le comportement tribologique du Ti-6Al-4V. Il y a donc aussi une quantité seuil de liaisons graphitiques nécessaire à l'amélioration des performances tribologiques.

Nous allons maintenant essayer de comprendre les résultats tribologiques obtenus. Nous avons orienté notre étude selon les deux questions suivantes :

1) Pourquoi les échantillons irradiés au carbone ont un meilleur comportement tribologique que les échantillons irradiés à l'oxygène et au carbone ?

2) Quelles sont les raisons de l'évolution des performances tribologiques des échantillons irradiés à l'oxygène ?

Pour répondre à la première question, nous nous référons à la Figure V. 7 que nous affichons ci-dessous. Cette figure montre de manière incontestable que l'implantation de carbone conduit à la formation de plus de carbone amorphe et de liaisons graphitiques dans le Ti-6Al-4V.

Etude du système Ti-C

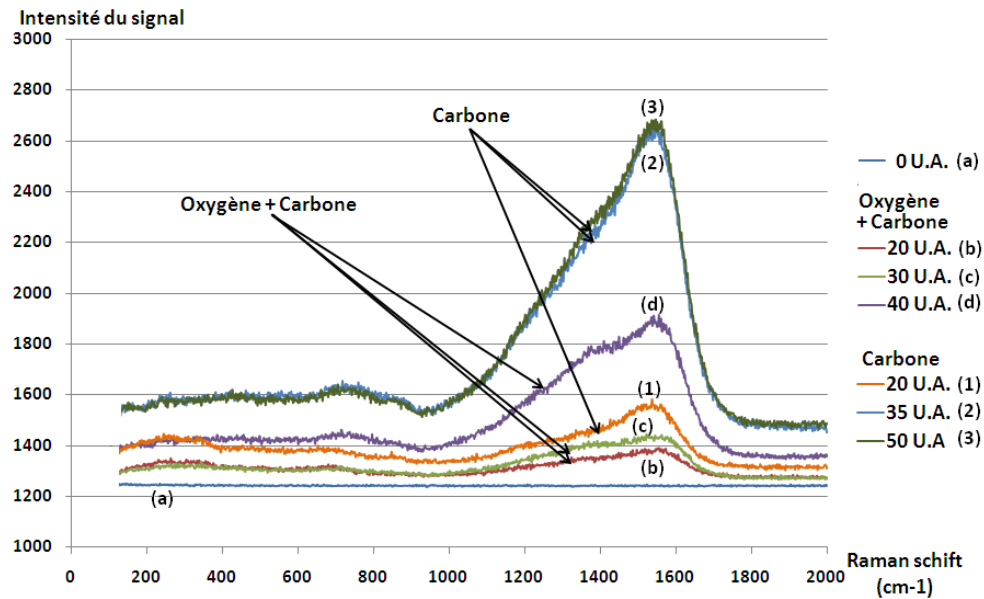


Figure V. 27 : Spectres RAMAN en fonction de la fluence et de l'implantation réalisée

L'échantillon implanté à l'oxygène et au carbone à une fluence de 40 U.A. a des pics D et G plus intense que pour celui implanté carbone à une fluence de 20 U.A., alors que les performances tribologiques de ce dernier sont plus de deux fois supérieures à celles de l'autre échantillon. Nous avons vu précédemment que l'oxygène se trouvait principalement en surface de la couche implantée de l'échantillon et ne formait pas de précipités cristallins. Nous pouvons donc supposer que l'oxygène nuit au bon comportement tribologique en provoquant plus rapidement un régime d'usure à trois corps. De plus, le rapport de l'intensité du « D peak » sur l'intensité du « G peak » est plus faible pour l'échantillon implanté au carbone à 20 U.A. (0.96) que celui implanté à 40 U.A. avec des ions oxygène et carbone (1.04) (Figure V. 28). Cela signifie que la proportion de liaisons sp^3 par rapport aux liaisons sp^2 est plus importante dans le cas de l'implantation multi-éléments : plus le rapport de l'intensité du « D peak » sur l'intensité du « G peak » est faible, plus le matériau semble présenter des améliorations tribologiques.

Chapitre V

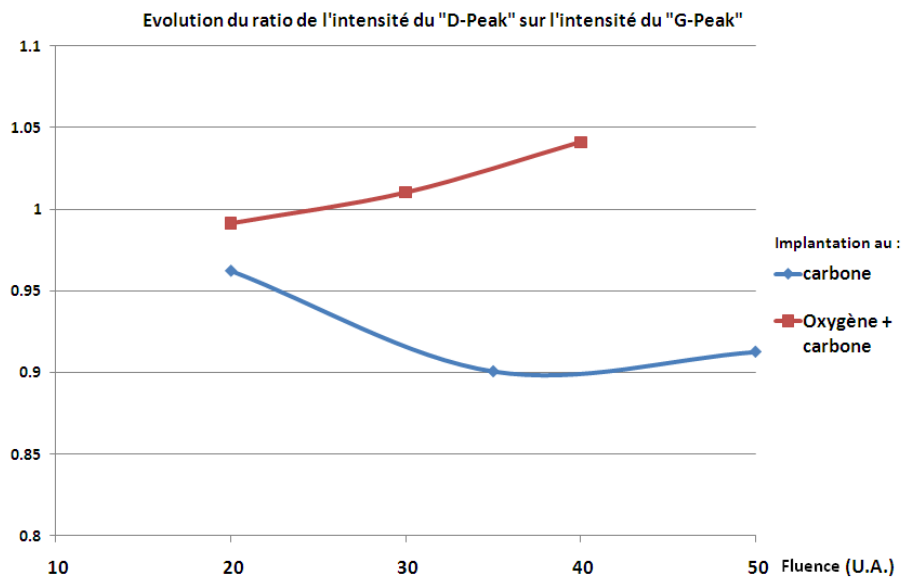


Figure V. 28 : Evolution du ratio I_D sur I_G en fonction de la fluence et des ions implantés

Nous pouvons évoquer les mêmes raisons pour répondre à la seconde question. La proportion d'oxygène implanté dans l'échantillon à 20 U.A semble ne pas gêner les effets du carbone (Figure V. 22). Cependant en augmentant la fluence d'implantation, nous dégradons l'amélioration qu'aurait dû apporter l'implantation des ions carbone. Nous avons aussi vu que le rapport I_D/I_G augmentait avec la fluence d'implantation et comme nous l'avons évoqué précédemment, plus ce rapport est faible, plus le matériau peut présenter des améliorations tribologiques.

Globalement la présence d'oxygène limite l'amélioration des performances tribologiques.

5. Conclusion

L'implantation d'ions carbone dans le titane par le procédé Hardion+ permet d'améliorer significativement à la fois la dureté et les performances tribologiques du Ti-6Al-4V. Les améliorations tribologiques deviennent significatives à partir d'une fluence seuil comprise entre 10 et 20 U.A. et augmente avec la fluence. Les améliorations sont dues à la formation de carbure de titane, de carbone en solution solide ainsi que la formation de carbone amorphe et de liaisons graphitiques à partir de cette fluence seuil.

Tous les résultats de ce travail de thèse montrent l'importance d'éviter toute contamination par l'oxygène lors d'une implantation d'ions carbone afin d'avoir des performances tribologiques optimales et ont montré une partie des possibilités du procédé Hardion+.

Etude du système Ti-C

6. Références bibliographiques

- [1] **V. FOUQUET**, Etude des mécanismes d'implantation et diffusion lors de la nitruration du Titane et de Ti-6Al-4V par implantation ionique en immersion plasma, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2004
- [2] **T. Fujihana, Y. Okabe, V. Iwaki**, X-ray photoelectron spectroscopy characterization of high dose carbon-implanted refractory metals, *Surface and Coatings Technology*, 66 (1994) 419-425
- [3] **A. Garcia, J.L. Viviente, F. Alonso, A. Loinaz, J.I. Onate**, Growth of carbon layers on Ti-6Al-4V alloy by very high dose carbon implantation, *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 499-503
- [4] **Anne-Sophie LOIR**, Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour applications aux biomatériaux implantables, thèse de doctorat, Université de Saint-Etienne, 2004
- [5] **Guemmaz M.**, Synthèse par implantations ionique de carbures nitrures et carbonitrures de titane sub-stoechiométriques. Composition chimique, structure cristallographique et électronique. Corrélation avec l'analyse par nanoindentation, thèse de doctorat, Université de Strasbourg (1997)
- [6] **M. Guemmaz, A. Mosser, L. Boudoukha, J.J. Grob, D. Raiser, J.C. Sens**, Ion Beam synthesis of non-stoichiometric titanium carbide : composition structure and nanoindentation studies, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B111* (1996) 263-270
- [7] **J.L. Viviente, A. Garcia, F. Alonso, I. Braceras, J.I. Onate**, X-ray photoelectron spectroscopy characterization of high dose carbon-implanted steel and titanium alloys, *Applied Surface Science* 144-145 (1999) 249-254
- [8] **J.C. Pivin**, Structure and wear resistance of Ti and TiAl surfaces implanted with B, C, N, O, *Journal of Materials science* 25 (1990) 2743-2753
- [9] **D. Krupa, E. Jezierska, J. Baszkiewicz, T. Wierzchon, A. Barcz, G. Gawlik, J. Jagielski, J.W. Sobczak, A. Bilinski, B. Larisch**, Effect of carbon ion implantation on the structure and corrosion resistance of OT-4-0 titanium alloy, *Surface and Coatings Technology* 114 (1999) 250–259
- [10] **P.W. Shum, Z.F. Zhou, K.Y. Li**, Optimisation of carbon implantation pre-treatments on the adhesion strength of amorphous carbon coatings on AISI 440C steel substrates, *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) 213–220
- [11] **A. Wenzel, C. Hammerl, A. Kijniger, B. Rauschenbach**, Formation of titanium carbide by high-Fluence carbon ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 129 (1997) 369-376

Chapitre V

- [12] **J.I. Onate, F. Alonso, A. Garcia**, Improvement of tribological properties by ion implantation, Thin Solid Films 317 (1998) 471-476
- [13] **J.C. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández**, Tribological behaviour of titanium carbide / amorphous carbon nanocomposite coatings: From macro to the micro-scale, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 4011–4018
- [14] **D. Sansom, J.L. Viviente, F. Alonso, J.J. Ugarte, J.I. Onate**, Ion implantation of TiN films with carbon or nitrogen for improved tribomechanical properties, Surface and Coatings Technology 84 (1996) 519-523
- [15] **J.L. Viviente, A. Garcia, A. Loinaz, F. Alonso, J.I. Onate**, Carbon layers formed on steel and Ti alloys after ion implantation of C⁺ at very high doses, Vacuum 52 (1999) 141-146

Conclusion générale et perspectives

Cette étude a été menée dans le but d'avoir une vision la plus globale qui soit des effets de l'implantation d'ions carbone et oxygène dans le Ti-6Al-4V par le procédé Hardion+. Ainsi, nous avons étudié les évolutions des propriétés de surface du Ti-6Al-4V implanté en relation avec les changements microstructuraux

Ce travail nous a permis de répondre aux objectifs fixés à savoir : réaliser un faisceau d'ions carbone multichargés, étudier son impact sur les propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V ainsi que les processus physiques qui en sont responsables. L'influence de l'oxygène sur la carburation de cet alliage de titane a également été étudiée.

Dans un premier temps, un micro-spectromètre de masse a été calculé et réalisé spécifiquement pour cette thèse. Ce dernier a permis l'implantation d'ions carbone multichargés avec le micro-implanteur de Quertech Ingénierie.

Ensuite les tests de dureté et de tribologie ont démontré tout l'intérêt du procédé Hardion+ et montré que les performances tribologiques sont améliorées significativement à partir d'une fluence seuil et qu'elles augmentent avec la fluence. L'étude structurale nous a appris que ces améliorations étaient dues non seulement à la présence d'une couche de carbure de titane mais aussi à la formation d'amas graphitiques et de carbone amorphe. Nous avons pu établir une étroite corrélation entre les performances tribologiques et l'évolution de la microstructure au cours de l'implantation grâce à une étude comparative des tests tribologiques et des analyses en spectrométrie Raman.

Nous avons également démontré que la présence d'oxygène lors de l'implantation de carbone conduit très rapidement à une saturation des améliorations tribologiques. L'implantation de carbone doit donc être réalisée en absence d'oxygène (volontairement ou par effet de pollution) afin d'obtenir des propriétés tribologiques optimales.

Ce travail de recherche a donc levé bon nombre d'interrogations, mais a aussi ouvert la voie à de nouveaux axes d'investigations. Il serait tout d'abord intéressant de compléter les résultats des tests tribologiques avec des énergies différentes ainsi qu'avec des fluences plus importantes : cela permettrait de déterminer l'existence ou non d'une fluence limite pour l'amélioration des performances tribologiques. Il serait intéressant de réaliser des tests de corrosion. En effet, d'après les résultats issus de la littérature, après une implantation d'ions carbone : les origines des améliorations de la résistance à la corrosion sont les mêmes que de l'augmentation des performances tribologiques. Du point de vue de l'étude microstructurale, il serait extrêmement intéressant de compléter ces travaux par des mesures XPS pour toutes les fluences réalisées pour étudier l'évolution des liaisons chimiques en fonction la profondeur et de la fluence.

Chapitre V

Il serait également pertinent de mener des études comparatives entre l'implantation Hardion+ et d'autres procédés de traitement de surface destinés aux alliages de titane tels que dépôts PVD ou autres. Si des données sont disponibles dans la littérature, il est souvent difficile de connaître les conditions dans lesquelles se sont déroulées les essais (instrumentation utilisée, paramètres des essais,...) et donc de comparer avec les résultats obtenus en utilisant Hardion+. Cela permettrait à la fois de mettre l'accent sur les points faibles de la technologie Hardion+ et donc de privilégier certains axes d'amélioration, mais aussi de mettre en exergue ses points forts vis-à-vis des autres traitements dans un but commercial.

Enfin, les résultats présentés nous poussent aussi à envisager des modifications du procédé même afin d'augmenter le nombre d'ions multichargés. On pourrait envisager des implantations successives à faible et haute énergie ou encore de modifier les réglages du micro-accélérateur (puissance HF envoyé, ...) pour augmenter la proportion d'ions carbone multichargés par rapport au nombre d'ions carbone chargés une fois. De plus, après cette étude, il faut maintenant expérimenter ce traitement sur des pièces industrielles, par exemple dans le secteur médical (prothèse, implants,...), aéronautique, les outils de coupe ou encore comme prétraitement avant des dépôts (PVD, CVD, DLC,...)

Annexe

Annexe

1. Implantation d'ions oxygène dans le Ti-6Al-4V

1.1 Amélioration du coefficient de friction

Cette étude interne à Quertech Ingénierie a été réalisée avant cette thèse et sort de son contexte. Cependant, il est intéressant d'avoir quelques résultats tribologiques sur l'implantation d'oxygène dans le Ti-6Al-4V pour disposer de quelques éléments de comparaison.

L'implantation d'oxygène dans le Ti-6Al-4V améliore le coefficient de friction (Figure VI. 1). Pour le matériau non implanté, le coefficient qui a une valeur initiale d'environ 0.15, augmente très rapidement vers une valeur de 0.6. Les courbes des coefficients de friction des échantillons implantés avec les fluences de 10, 30 et 40 U.A. ressemblent à celle de l'échantillon vierge quoique beaucoup plus bruitées. En revanche, pour la fluence de 20 U.A., l'amélioration est notable, le coefficient de friction reste stable jusqu'à environ 1300 tours, puis le régime d'usure abrasive apparaît brutalement. Les fluences de 10 et 30 U.A. ont un coefficient de friction inférieur à 0.5 sur un peu moins de 200 tours. Ce nombre diminue encore pour la fluence supérieure, avec une amélioration pour uniquement 115 tours.

Ces résultats sur le coefficient de friction, en fonction de la fluence, sont aussi observés avec une charge plus élevée (Figure VI. 2). La fluence de 20 U.A. semble donc être la fluence optimale pour les ions oxygène dans le Ti-6Al-4V pour l'amélioration du coefficient de friction.

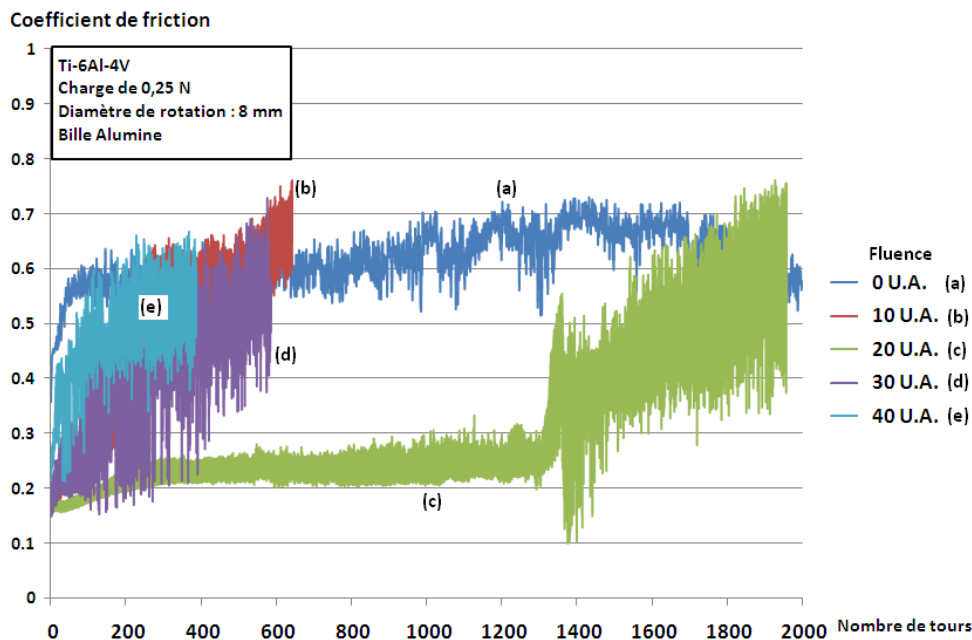


Figure VI. 1 : Coefficient de friction des échantillons de Ti-6Al-4V en fonction du nombre de tours après l'implantation d'oxygène

Annexe

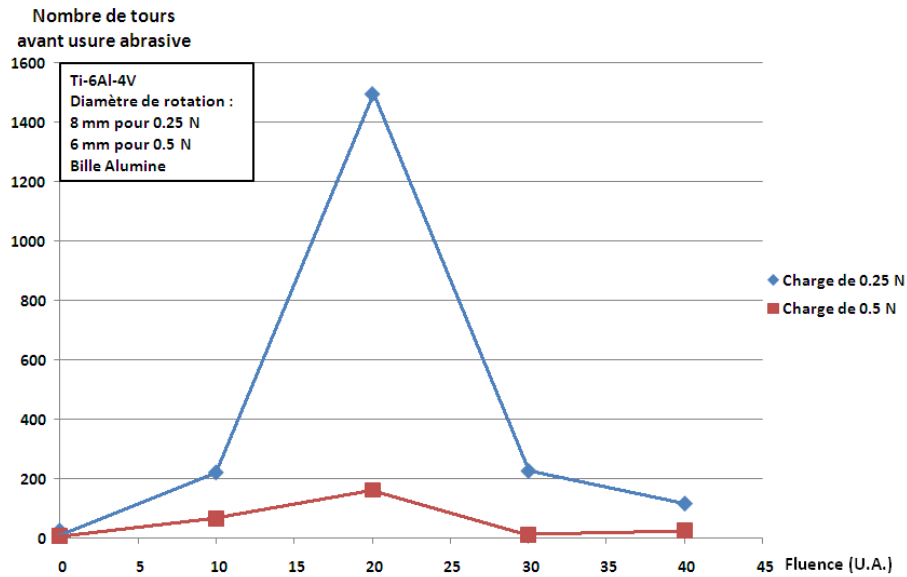


Figure VI. 2 : Nombre de tours avant usure abrasive en fonction de la fluence pour deux charges

1.2 Augmentation de la résistance à l'usure

La résistance à l'usure a été testée sur l'échantillon implanté à une fluence de 20 U.A. qui est la seule à apporter une diminution significative du coefficient de friction. Les conditions du test sont les suivantes : test tribologique de 200 tours, charge de 0.5 N, bille acier : La largeur de la trace d'usure a été diminuée de 35% (Figure VI. 3). De plus, des fragments de métal sont apparus sur l'échantillon non implanté près de la trace d'usure alors qu'ils ne sont pas présents sur l'échantillon implanté.

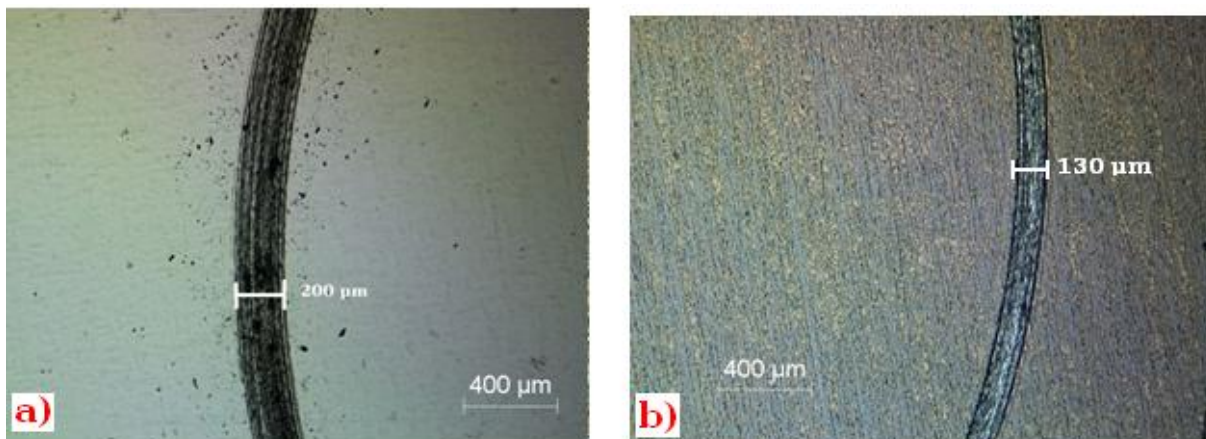


Figure VI. 3 : Evolution de la largeur de la trace de l'usure après un test tribologique de 200 tours avec une charge de 0.5 N et une bille en acier sur un diamètre de rotation de 6 mm : a) échantillon non implanté, b) échantillon implanté avec une fluence de 20 U.A.

Annexe

1.3 Conclusion

De manière étonnante, il existe un optimum très marqué dans l'amélioration performances tribologiques du Ti-6Al-4V pour des implantations d'ions oxygène. Il serait intéressant de faire une analyse structurale autour de ce pic afin de savoir s'il est associé à l'apparition d'une structure particulière.

Annexe

2. Etude de la résistance à la corrosion

2.1 Dispositif utilisé pour les essais de corrosion électrochimique

Les essais de corrosion électrochimique sont les plus couramment utilisés pour étudier la corrosion des métaux. L'intérêt de ces essais réside dans la rapidité d'obtention des résultats. En effet en quelques heures voir quelques minutes, on peut obtenir des informations pertinentes sur les matériaux et leur comportement face à la corrosion. Des essais « grande nature » (immersion marine par exemple), peuvent au contraire s'étaler sur plusieurs années voir plusieurs décennies. Les méthodes électrochimiques sont basées sur une mesure de courant en fonction d'une variation de tension appliquée à l'échantillon. L'interprétation des courbes obtenues est cependant complexe. De plus, il est très difficile d'obtenir des résultats reproductibles. Le moindre écart au niveau du dispositif expérimental peut être source de dispersion. Enfin, un résultat d'essai de corrosion électrochimique est très difficilement transposable à un cas réel.

Le montage présenté en Figure VI. 4 est immergé dans l'électrolyte et constitue l'anode de la réaction. Une cathode en platine est également placée dans l'électrolyte. Une différence de potentiel est établie entre anode et cathode. Cette différence de potentiel est déterminée grâce à la présence d'une électrode de référence au calomel saturé. Le courant total résultant de la réaction anodique et cathodique est mesuré tout au long de l'essai, et permet ainsi d'obtenir une courbe intensité/potentiel. [1]

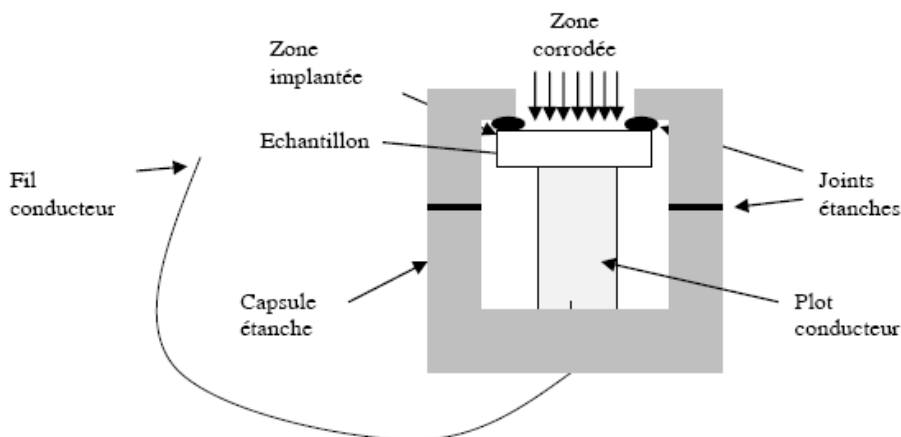


Figure VI. 4 : Schéma du porte échantillon utilisé lors des essais de potentiométrie [1]

2.2 Résultats obtenus

Les tests ont été réalisés en milieu salin de 30 g / litre, ce qui correspond à l'eau de mer. Ils ont été réalisés à l'IUT de Mesures Physiques de Caen. En comparaison avec la courbe de l'échantillon non implanté, celle de l'échantillon implanté à 50 U.A. d'ions carbone voit son potentiel de corrosion se décaler de 260 mV vers la partie anodique de la courbe. De plus, la densité de courant anodique a diminué d'un facteur 500 après l'implantation d'ions carbone. Ces deux résultats permettent de conclure que l'implantation de carbone dans le Ti-6Al-4V permet

Annexe

l'augmentation de la résistance à la corrosion. Ce résultat a déjà été observé par Krupa & al [2] sur un autre alliage de titane et a été attribué à la formation de liaisons carbone-carbone.

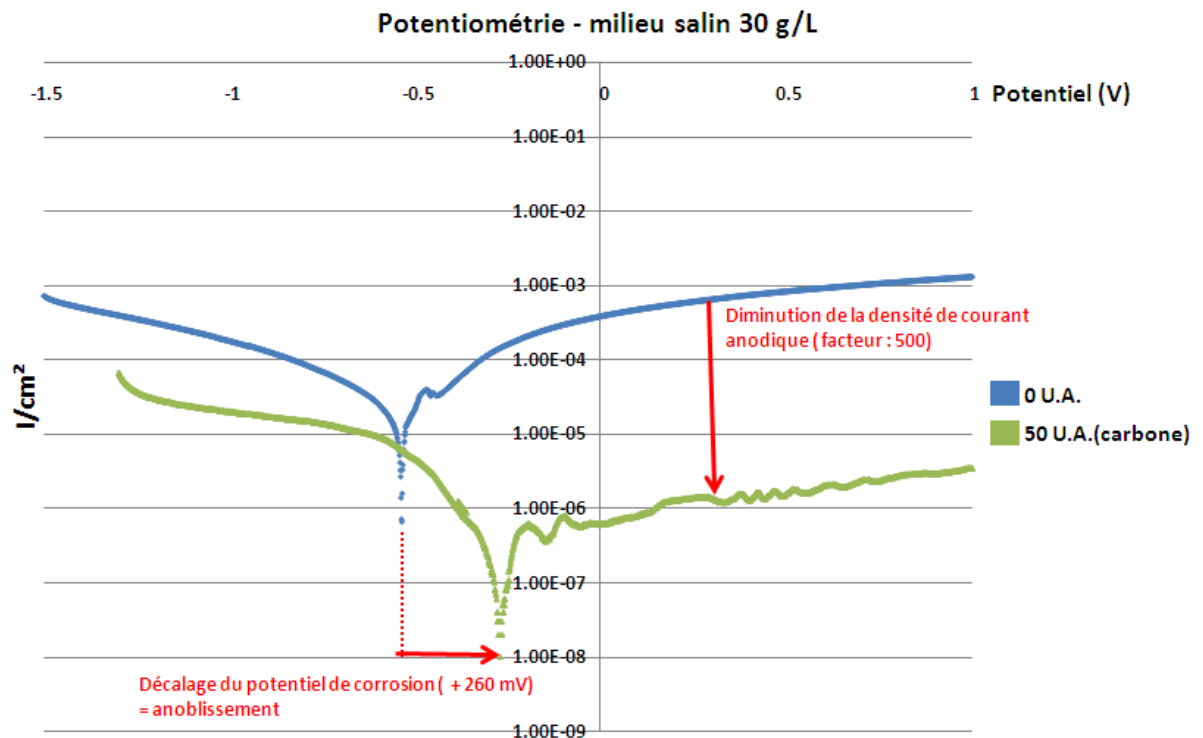


Figure VI. 5 : Courbes potentiométriques pour un échantillon non implanté et l'échantillon implanté à une fluence de 50 U.A. d'ions carbone

- [1] **Simon THIBAUT**, Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés, Thèse de doctorat, Université de Caen, 2009
- [2] **D. Krupa, E. Jezierska, J. Baszkiewicz, T. Wierzchon, A. Barcz, G. Gawlik, J. Jagielski, J.W. Sobczak, A. Bilinski, B. Larisch**, Effect of carbon ion implantation on the structure and corrosion resistance of OT-4-0 titanium alloy, Surface and Coatings Technology 114 (1999) 250–259

Annexe

3. Tableau bilan des résultats

	Fluence inférieure à 10 U.A.	Fluence supérieure à 20 U.A.
Phases / Liaisons formées	TiC Carbone en solution solide	TiC Carbone en solution solide Liaisons C-C graphitiques Carbone amorphe
Propriétés	Augmentation de la dureté Légère amélioration du coefficient de friction Dégradation de la résistance à l'usure	Augmentation de la dureté Bonne amélioration du coefficient de friction Augmentation de la résistance à l'usure Augmentation de la résistance à la corrosion

Table des illustrations

Figure I. 1 : variation des pertes d'énergies électroniques et nucléaires en fonction de l'énergie des ions azote implantés dans une cible de titane.	15
Figure I. 2 : Phénomènes d'interaction ion/matière lors d'une implantation	16
Figure I. 3 : Simulation SRIM 2008, distribution des ions carbone de 100 keV implantés dans du titane	17
Figure I. 4: Exemple de mesures réalisées par SIMS après une implantation d'ions carbone à plusieurs énergies dans le titane.	19
Figure I. 5 : Exemple d'évolution du profil d'implantation de l'azote à 20 keV dans l'aluminium	20
Figure I. 6 : Diagramme d'équilibre Al-N	21
Figure I. 7 : Concentration atomique en carbone pour une fluence implantée de	22
Figure I. 8 : Concentration atomique en carbone pour des ions à 100 keV en fonction de la fluence dans du titane pur à -70 °C	22
Figure I. 9 : Concentration atomique en surface du matériau implanté pour deux temps d'irradiation différents	23
Figure I. 10 : Concentration atomique en surface du Ti-6Al-4V implanté avec des ions carbonés à 75keV pour : a) une fluence de $1 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 , b) une fluence de $4 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 et	23
Figure I. 11 : Diagramme de phase du système Ti-C	25
Figure I. 12 : Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante (1.5°) : pour une concentration atomique en carbone de : a) 20.8% b) 32%	26
Figure I. 13 : Implantation de $1 \cdot 10^{17}$ ions / cm^2 à 100 keV dans l'alliage de titane OT-4-0 :	26
Figure I. 14 : Spectres XPS à une profondeur d'environ 150 nm avec une concentration atomique en carbone de : a) 20.8% b) 32% c) 43.8%	27
Figure I. 15 : Spectre XPS après déconvolution : liaisons chimiques détectées :	28
Figure I. 16 : Spectres XPS à différentes épaisseurs	29
Figure I. 17 : Profils des liaisons chimiques des atomes de carbonés formés en fonction de la profondeur dans le Ti-6Al-4V après une implantation d'ions carbonés avec des fluences : a) $1 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 , b) $4 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 , c) $8 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2	30
Figure I. 18 : Augmentation relative en dureté en fonction de la concentration atomique en carbone dans le titane	32
Figure I. 19 : Courbes donnant l'évolution relative de dureté en fonction de la charge lors d'essai de nanodureté pour des échantillons de Ti-6Al-4V implantés à différentes fluences , l'augmentation de la charge permet d'explorer en profondeur la couche implantée	33
Figure I. 20 : Superposition des courbes de nanodureté en fonction de la profondeur d'un échantillon de Ti-6Al-4V implantés à $12 \cdot 10^{17}$ ions/ cm^2 et de la concentration en carbone en fonction de la profondeur	33
Figure I. 21 : Images MEB de traces d'usures sur du Ti-6Al-4V non implanté et implanté avec des ions azote d'après	35

Figure I. 22 : Coefficient de friction en fonction du nombre de cycle en milieu lubrifié :	1
échantillon non traité, 2 implanté au carbone, 3 implanté à l'oxygène, 4 implanté à l'azote	35
Figure I. 23 : Courbes de polarisation anodique mesurées pour l'alliage OT-4-O dans une solution de 0.9% de NaCl pour différentes fluence d'ions carbonés à 100 keV :	36
Figure I. 24 : Concentration atomique de carbone et de titane après une implantation de carbone de $2 \cdot 10^{17}$ ions par cm^2 à 100 keV: a) avant le test de corrosion b) après le test	37
Figure I. 25 : Concentration atomique des liaisons Ti-C et C-C après une implantation de carbone de $2 \cdot 10^{17}$ ions par cm^2 à 100 keV: a) avant b) après le test le test de corrosion	37
Figure I. 26 : profil d'implantation obtenu après implantation d'ions oxygène à 180 keV dans du titane à -70°C en fonction de la fluence	38
Figure I. 27 : profil d'implantation obtenu après implantation d'ions oxygène à 180 keV dans du titane en fonction de la température du titane pendant l'implantation	38
Figure I. 28 : profil de concentration en oxygène obtenu après une implantation ionique par immersion plasma	39
Figure I. 29 : Profils d'implantation mesurés par XPS après : a) implantation d'ions oxygène,	39
Figure I. 30 : Spectres DRX de titane après implantation d'ions oxygène à 180 keV	40
Figure I. 31 : Profils de dureté pour une implantation d'ions oxygène dans du titane en fonction de la fluence	41
Figure I. 32 : coefficient de friction en fonction de la tension d'accélération d'après Li & al	41
Figure I. 33 : Réduction de l'usure en fonction de la tension d'accélération d'après Li & al	42
Figure I. 34 : Courbes de polarisation anodiques mesurées pour l'alliage de titane OT-4-O dans une solution de 15% de H_2SO_4 pour : (1) échantillon non implanté, (2) fluence de $5 \cdot 10^{16} \text{ O}^+$ par cm^2 ,	42
Figure II. 1 : exemple d'implanteur classique	50
Figure II. 2 : Exemple de dipôles magnétiques avec différentes trajectoires	51
Figure II. 3 : Exemple de filtre de Wien avec différentes trajectoires	52
Figure II. 4 : Exemple de filtres quadripolaires avec les différentes trajectoires	52
Figure II. 5 : Schéma de principe d'un spectromètre à temps de vol	53
Figure II. 6 : Micro-implanteur développé par Quertech Ingénierie	54
Figure II. 7 : Schéma de principe d'une source R.C.E	55
Figure II. 8 : Intérieur de l'enceinte du micro-implanteur	56
Figure II. 9 : Exemple de simulation avec TrapCAD	57
Figure II. 10 : Intégrale du nombre d'électrons (%) restant présent dans le plasma en fonction de leur énergie et du temps de simulation	58
Figure II. 11 : schéma de principe avec les hypothèses prises pour le calcul théorique	59
Figure II. 12 : Déviation des ions en fonction de leur position $x(t)$ et pour un module de champ magnétique égal à 1000 Gauss	60
Figure II. 13 : Déviation des ions en fonction de leur position $x(t)$ et pour un module de champ magnétique égal à 2000 Gauss	60

Figure II. 14 : Modélisation des aimants du micro-spectromètre sous RADIA	62
Figure II. 15 : Champ Bz sur l'axe central du micro-spectromètre.....	62
Figure II. 16 : Modélisation du micro-implanteur sous SIMION 3D	63
Figure II. 17 : Exemples de simulation sous SIMION pour une énergie de : a)	
30 keV par état de charge, b) 40 keV par état de charge.	64
Figure II. 18 : « Séparation » en fonction de l'énergie des ions par état de charge pour un faisceau de diamètre 30 mm	64
Figure II. 19 : Simulation du faisceau d'ions avec le micro-spectromètre pour un faisceau de 8 mA distribué aléatoirement sur un disque de diamètre 30 mm pour une énergie de 45 keV par état de charge.....	66
Figure II. 20 : photo du micro-spectromètre.....	67
Figure II. 21 : Comparaison entre le champ magnétique axial calculé et mesuré	67
Figure II. 22 : Trace du faisceau de carbone.....	68
Figure II. 23 : Trace du faisceau d'hydrogène.....	68
Figure II. 24 : schéma du dispositif expérimental	69
Figure II. 25 : Profil du faisceau de carbone	69
Figure II. 26 : Ajustement de la mesure du profil du faisceau de carbone	70
Figure II. 27 : Spectre de distribution en état de charge des ions carbone.....	71
 Figure III. 1 : Mailles élémentaires du titane	76
Figure III. 2 : Exemple de profil d'implantation des ions carbone multichargés.....	79
Figure III. 3 : Concentration atomique maximale en carbone en fonction de la fluence	79
Figure III. 4 : Exemple de profil d'implantation des ions carbone et oxygène multichargés	80
Figure III. 5 : Schéma de principe d'une mesure RBS pour un matériau composé de deux éléments	81
Figure III. 6 : Schéma de la disposition de l'échantillon implanté au carbone lors de l'analyse RBS	82
Figure III. 7 : Schéma de la disposition de l'échantillon implanté à l'oxygène et au carbone lors de l'analyse RBS	82
Figure III. 8 : Analyse RBS de l'échantillon de Ti-6Al-4V avant irradiation	83
Figure III. 9 : Principe de la spectroscopie Raman : création d'un photon diffusé et d'un phonon (processus Stokes) dans l'échantillon étudié	83
Figure III. 10 : Spectre Raman typique de : (a) nano-cristaux de graphite, (b) de carbone amorphe d'après Zhang & al	84
Figure III. 11 : Spectre RAMAN en fonction de la puissance du laser pour un échantillon non irradié	85
Figure III. 12 : Phénomène de diffraction sur les atomes	86
Figure III. 13 : Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte	87
Figure III. 14 : Profondeur de la couche analysée en fonction de l'angle	88
Figure III. 15 : Spectre de diffraction pour l'échantillon non irradié	88
Figure III. 16 : Schéma d'un microscope électronique en transmission	90

Figure III. 17 : schéma de principe de l'imagerie conventionnelle en microscopie électronique en transmission : a) champ clair, b) champ sombre	91
Figure III. 18 : schéma de principe de l'imagerie en haute résolution	91
Figure III. 19 : Préparation d'un échantillon de microscopie électronique en transmission	93
Figure III. 20 : Schéma de principe de la spectrométrie de photoélectrons X	94
Figure III. 21 : Courbe charge-déplacement	95
Figure III. 22 : Géométrie de l'indenteur Berkovich	95
Figure III. 23 : Courbe de décharge illustrant la méthode de calcul de S. Schéma représentant les différentes hauteurs utilisées dans les différents calculs	96
Figure III. 24 : Exemple d'oscillations lors d'une courbe charge - décharge.....	97
Figure III. 25 : Nanoindentation sur un échantillon de Ti-6Al-4V avant l'irradiation	99
Figure III. 26 : Définition du coefficient de friction	100
Figure III. 27 : tribomètre TRB	101
Figure III. 28 : Principe de fonctionnement du tribomètre	101
Figure III. 29 : Exemple de courbe issue d'un test tribologique	102
Figure III. 30 : Coefficient de friction d'un échantillon de Ti-6Al-4V non implanté en fonction du nombre de tours	103
Figure III. 31 : Largeur de la trace de l'usure après un test tribologique de 200 tours pour : une charge de 0.5 N, une bille en acier, un diamètre de rotation de 6 mm, un échantillon de Ti-6Al-4V non irradié.....	104
Figure IV. 1 : Exemples de spectres RBS mesurées et simulées	110
Figure IV. 2 : Spectres RBS simulés en fonction de la fluence.....	111
Figure IV. 3 : Spectre RAMAN en fonction de la fluence pour une puissance sur échantillon de 4 mW	112
Figure IV. 4 : Exemple d'ajustement des pics D et G pour la fluence de 20 U.A.	113
Figure IV. 5 : Evolution du rapport I_D / I_G en fonction de la fluence.....	113
Figure IV. 6 : Agrandissement des débuts des spectres Raman	114
Figure IV. 7 : Spectre RAMAN en fonction de la puissance sur échantillon pour une fluence de 20 U.A.	115
Figure IV. 8 : Spectre RAMAN en fonction de la fluence pour une puissance sur échantillon de 20 mW	115
Figure IV. 9 : Diagramme de diffraction pour les échantillons non implanté et implanté à 10 U.A.	117
Figure IV. 10 : Diagramme de diffraction pour les échantillons non implanté et implanté à 30 U.A.	118
Figure IV. 11 : Diagramme de diffraction (angle d'incidence de 0.5°) pour un échantillon non implanté	118
Figure IV. 12 : Diaphragme de diffraction pour les échantillons non implanté et implanté à 40 U.A.	119
Figure IV. 13 : Photographie en microscopie électronique d'un échantillon de Ti-6Al-4V pour une fluence de 5 U.A.....	120
Figure IV. 14 : Cliché de diffraction pour une fluence de 5 U.A.	120
Figure IV. 15 : Champ sombre (a) et champ clair (b) sur un des anneaux du cliché de diffraction pour un échantillon implanté avec une fluence de 10 U.A.	122

Figure IV. 16 : Photographie en microscopie électronique d'un échantillon de Ti-6Al-4V implanté à une fluence de 20 U.A.	122
Figure IV. 17 : Photographie près de la surface d'un échantillon de Ti-6Al-4V implanté à une fluence de 30 U.A.	122
Figure IV. 18 : Photographies de la zone amorphe avec présence de nano-cristaux	123
Figure IV. 19 : Cartographie chimique pour un échantillon irradié à 40 U.A. : b) cartographie du titane et du carbone, c) cartographie du titane et de l'oxygène	123
Figure IV. 20 : Spectres XPS C 1s, O 1s et Ti 2p du Ti-6Al-4V implantés avec des ions carbones et oxygènes à une fluence de 40 U.A.	125
Figure IV. 21 : Courbes de nanodureté : Dureté (GPa) en fonction de la profondeur (nm) pour des échantillons de Ti-6Al-4V implanté à l'oxygène et au carbone en fonction de la fluence.	126
Figure IV. 22 : Dureté maximale mesurée par nanoindentation en fonction de la fluence	126
Figure IV. 23 : Coefficient de friction des échantillons de Ti-6Al-4V implanté à l'oxygène et au carbone en fonction du nombre de tours.....	127
Figure IV. 24 : Nombre de tours avant usure abrasive en fonction de la fluence.....	128
Figure IV. 25 : Largeur de la trace d'usure après un test tribologique de 200 tours avec une charge de 0.5 N et une bille en Acier sur un diamètre de rotation de 6mm.	128
Figure IV. 26 : Corrélation entre les tests tribologiques effectués et les points de mesures en spectrométrie Raman	130
Figure IV. 27 : Evolution du spectre RAMAN pour une fluence de 20 U.A. : (a) avant un test tribologique, (b) après un test tribologique de 200 tours, (c) après usure abrasive	130
Figure V. 1 : Spectres RBS du Ti-6Al-4V après implantation d'ions carbone en fonction de la fluence	135
Figure V. 2 : Concentration atomique maximale mesurée par RBS après implantation d'ions carbone	135
Figure V. 3 : Spectre RAMAN en fonction de la fluence pour une puissance sur échantillon de 4 mW	136
Figure V. 4 : Spectre RAMAN en fonction de la fluence pour une puissance sur échantillon de 20 mW.....	137
Figure V. 5 : Spectre RAMAN en fonction de la puissance du faisceau sur l'échantillon	137
Figure V. 6 : Evolution du ratio ID sur IG en fonction de la fluence	138
Figure V. 7 : Spectres RAMAN en fonction de la fluence et de l'implantation réalisée	139
Figure V. 8 : Evolution du ratio I_D sur I_G en fonction de la fluence et des ions implantés	139
Figure V. 9 : Spectre de diffraction pour les échantillons non irradié et irradié à 10 U.A.....	140
Figure V. 10 : Spectre de diffraction pour les échantillons non irradié et irradié à 20 U.A.....	140
Figure V. 11 : Spectre de diffraction pour les échantillons non irradié et irradié à 35 U.A.....	141
Figure V. 12 : Spectres XPS C 1s et Ti 2p du Ti-6Al-4V implantés avec des ions carbones et.....	143
Figure V. 13 : Concentration atomique en surface du Ti-6Al-4V implanté avec des ions carbones à 75keV pour : a) une fluence de $1 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 , b) une fluence de $4 \cdot 10^{18}$ ions par cm^2 et.....	144
Figure V. 14 : Courbes de nanoindentation : dureté (GPa) en fonction de la profondeur (nm).....	145
Figure V. 15 : Dureté maximale par nanoindentation en fonction de la fluence.....	145

Figure V. 16 : Dureté maximale mesurée par nanoindentation en fonction de la fluence et des ions implantés	146
Figure V. 17 : Coefficient de friction des échantillons de Ti-6Al-4V carburés	147
Figure V. 18 : Nombre de tours avant usure abrasive en fonction de la fluence pour deux charges	148
Figure V. 19 : Evolution du coefficient de friction pour une charge de 0.5 N pour un test de 200 tours	149
Figure V. 20 : Evolution de la largeur de la trace de l'usure après un test tribologique de 200 tours avec une charge de 0.5 N et une bille en Acier sur un diamètre de rotation de 6 mm.....	150
Figure V. 21 : Comparaison de la diminution de l'usure en fonction de la fluence	150
Figure V. 22 : Nombre de tours avant usure abrasive en fonction de la fluence et de l'ion implanté.....	151
Figure V. 23 : Nombre de tours avant usure abrasive en fonction de la fluence d'ions carbone implanté	152
Figure V. 24 : Augmentation relative en dureté en fonction de la concentration atomique en carbone dans le titane.....	154
Figure V. 25 : Evolution du spectre RAMAN pour une fluence de 50 U.A. : (a) avant un test tribologique, (b) après un test tribologique mais avant usure abrasive, (c) après usure abrasive	155
Figure V. 26 : Evolution du spectre RAMAN pour une fluence de 35 U.A. : (a) avant un test tribologique, (b) après un test tribologique mais avant usure abrasive, (c) après usure abrasive	155
Figure V. 27 : Spectres RAMAN en fonction de la fluence et de l'implantation réalisée	157
Figure V. 28 : Evolution du ratio I_D sur I_G en fonction de la fluence et des ions implantés	158
Figure VI. 1 : Coefficient de friction des échantillons de Ti-6Al-4V en fonction du nombre de tours après l'implantation d'oxygène	164
Figure VI. 2 : Nombre de tours avant usure abrasive en fonction de la fluence pour deux charges	165
Figure VI. 3 : Evolution de la largeur de la trace de l'usure après un test tribologique de 200 tours avec une charge de 0.5 N et une bille en acier sur un diamètre de rotation de 6 mm : a) échantillon non implanté, b) échantillon implanté avec une fluence de 20 U.A.	165
Figure VI. 4 : Schéma du porte échantillon utilisé lors des essais de potentiométrie.....	167
Figure VI. 5 : Courbes potentiométriques pour un échantillon non implanté et l'échantillon implanté à une fluence de 50 U.A. d'ions carbone	168
Tableau I. 1 : Epaisseur de la couche saturée et fluence de saturation en fonction de l'énergie d'implantation des ions azote pour différents métaux	21
Tableau I. 2: Concentration atomique en carbone en fonction de la fluence et de l'énergie d'implantation	24
Tableau I. 3 : Dureté (ou augmentation de dureté) avant et après implantation ionique de carbone dans le Titane. NC = non communiqué	32
Tableau II. 1 : Energies d'ionisation du carbone.....	58
Tableau III. 1 : Principales propriétés du titane.....	77
Tableau III. 2 : Paramètres de maille d'un échantillon de Ti-6Al-4V poli, non irradié	89

<i>Tableau IV. 1 : Résultats issus de l'analyse RBS</i>	<i>111</i>
<i>Tableau IV. 2 : Identification des pics obtenus par l'analyse Raman</i>	<i>115</i>
<i>Tableau IV. 3 : Comparaison des distances interréticulaires mesurées et théorique.</i>	<i>121</i>
<i>Tableau IV. 4 : Résumé des phases formées et des propriétés mécaniques obtenues après une implantation multi-éléments</i>	<i>129</i>
<i>Tableau V. 1 : Profondeur d'implantation des ions carbone dans le Ti-6Al-4V en fonction de la fluence</i>	<i>134</i>
<i>Tableau V. 2 : Evolution des paramètres de mailles a et c de l'α-Ti en fonction de la fluence pour un angle d'incidence de 0.5°</i>	<i>141</i>
<i>Tableau V. 3 : Evolution du paramètre de maille c de l'α-Ti en fonction de la fluence pour un angle d'incidence de 0.5°</i>	<i>142</i>
<i>Tableau V. 4 : Contribution en U.A. de chacun des ions lors de l'implantation multiéléments</i>	<i>152</i>
<i>Tableau V. 5 : Résumé des résultats du chapitre IV</i>	<i>153</i>

Comportements mécaniques et tribologiques du Ti-6Al-4V traité par implantation d'ions carbone et oxygène multichargés. Développement des moyens associés

RESUME

L'implantation ionique de carbone et d'oxygène dans le titane a pour conséquence d'améliorer certaines de ses propriétés superficielles et peut donc être utilisée comme traitement de surface pour les alliages de titane. Cette étude profite du récent développement d'une nouvelle technologie d'implantation basée sur l'utilisation de micro-accélerateurs de particules qui permettent l'implantation d'ions multichargés (jusqu'au C^{4+} et O^{4+}). L'objectif de la thèse a été dans un premier temps de réaliser un faisceau d'ions carbone multichargés chimiquement pur à l'aide d'un micro-spectromètre de masse. Les modifications microstructurales induites par l'implantation de ces ions dans Ti-6Al-4V ont été analysées par différentes techniques. Des tests de dureté par nanoindentation et de tribologie ont également été effectués montrant qu'une fluence d'implantation seuil est nécessaire pour obtenir une amélioration significative des propriétés tribologiques. Ces améliorations sont corrélées avec la présence d'amas graphitique et de carbone amorphe. De plus, il a été montré que la présence d'oxygène limite très rapidement les performances tribologiques.

Mots clés : *Ions--Implantation, Titanes--Alliages, Carbone, Oxygène, Microstructure (Physique), Tribologie (Technologie), Nanoindentation*

Mechanical and tribological behaviour of Ti-6Al-4V alloy after multicharged carbon and oxygen ion implantation. Carbon ion beam development

ABSTRACT

Carbon and oxygen implantation into titanium is known to enhance some of its superficial properties (wear, hardness, friction coefficient), and so, can be applied as a powerful surface treatment for titanium alloys. These investigations were undertaken thanks to a recent technical implantation innovation. It consists in using a tiny particle microaccelerator (made of a small ECR ion source) allowing multicharged ion-implantation (up to C^{4+} and O^{4+}). The aim of the study was, first, to produce multicharged carbon ion beam using a micro mass-spectrometer which had to be designed and developed during this thesis. Microstructural modifications by carbon and oxygen ion implantation into Ti-6Al-4V alloys were investigated. Nanoindentation and tribological measurements were also performed and have revealed a threshold within the implantation fluence range above which tribological properties are increasingly improved. This enhancement is mainly due to the presence of graphitic carbon clusters and amorphous carbon. Moreover, it has been proved that simultaneous oxygen-carbon implantation limits quickly and drastically the awaited improvement of the tribological properties and consequently oxygen should be totally suppressed during the carbon implantation process.

Key Words: *Ion Implantation, Titanium Alloys, Carbon, Oxygen, Microstructure, Tribology*